Techn. 142 f

Medicus

BIBLIOTHECA
REGIA
HOLMIENSIS

KURZES LEHRBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

ZUM GEBRAUCHE

BEI VORLESUNGEN AUF HOCHSCHULEN

UND ZUM

SELBSTSTUDIUM FÜR CHEMIKER

BEARBEITET VON

DR. LUDWIG MEDICUS
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

TÜBINGEN 1897
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TÜBINGEN

VORWORT.

Indem ich die erste Lieferung meines „kurzen Lehrbuches der chemischen Technologie“ den Fachgenossen vorlege, drängt es mich, einige Worte über die Grundsätze beizufügen, die mich bei Abfassung desselben leiteten.

Seit einer Reihe von Jahren als Nachfolger Rudolf von Wagners mit Abhaltung von Vorlesungen über chemische Technologie betraut, drängte sich mir immer mehr die Ueberzeugung auf, dass „zum Gebrauche bei Vorlesungen auf Hochschulen und zum Selbststudium für Chemiker“ trotz „Wagner-Fischer“ und „Post-Ost“, deren Vorzüge in mancher Hinsicht ich ja nicht verkenne, doch noch für ein drittes Lehrbuch der chemischen Technologie Raum sei, für ein Lehrbuch, das sich spezieller an die allgemeinen Vorlesungen über Chemie anlehnend, die Chemie, soweit sie in den Vorlesungen der Hochschulen gegeben zu werden pflegt, zwar voraussetzt, aber die dem Chemiker mittlerer Durchbildung ferner liegenden Beziehungen, speziell z. B. die thermochemischen Verhältnisse und Aehnliches, entsprechend betont.

Wenn man, wie ich, genötigt ist, im Laufe eines Jahres in der Vorlesung das ganze Gebiet der chemischen Technologie zu behandeln, so handelt es sich — und dies ist auch in einem kurzen Lehrbuche der Fall — weniger darum möglichst viele Details zu geben, als einerseits die einzelnen Industrien ihrer Bedeutung entsprechend mehr oder weniger kurz zu besprechen, und andererseits ihre Beziehungen zu den übrigen Industrien klar zu legen oder wenigstens anzudeuten. Es müssen aber doch wesentlich alle mit der Chemie zusammenhängenden Industrien soweit besprochen werden, dass eben die Beziehungen zu den dem Studierenden bereits vertrauten Teilen der Chemie hervortreten und das ihm ferner Liegende passend eingereiht wird.

Die feineren technischen Einzelheiten sind meiner Ansicht nach

völlig in die Spezialwerke zu verweisen, die wir ja in grosser Anzahl und zum Teil von vorzüglicher Ausführung besitzen.

Auf der Hochschule sollte zunächst ein Gesamtüberblick in erwähntem Sinne gegeben werden. Der Studierende soll wissen, um was es sich in den einzelnen Industrien handelt. Die Vorlesung soll alle Teile der Gesamtindustrie übersichtlich umfassen, sie je nach Wichtigkeit ausführlicher besprechen oder nur kurz berühren, den Zusammenhang der einzelnen Industrien unter einander klarlegen und durch Hinweisungen von einer zur andern wahren. Den Chemiker bereits auf der Hochschule soweit auszubilden, dass er einen speziellen Betrieb zu leiten oder auch nur in allen Details zu übersehen vermag, dürfte unmöglich sein. Hat er sich, was übrigens den Meisten im voraus unmöglich, für ein bestimmtes Fach der Industrie entschieden, mag er sich durch das Studium der Spezialwerke, durch Besuch von Spezialvorlesungen für dasselbe speziell vorbereiten; das Meiste wird er auch dann noch im Betriebe erlernen.

Im „kurzen Lehrbuche“ sind „Heizung und Beleuchtung, Wasser, Eis- und Kälteerzeugung, Luft und Gase“ gewissermassen als allgemeine Industrien vorangestellt, dann folgen „Metallurgie und anorganische Industrien“, während die „organischen Industrien“ den Schluss bilden werden. Die einzelnen Abschnitte sind durch die Liberalität der Verlagshandlung mit zahlreichen Holzschnitten illustriert; diese sind in sorgfältiger Auswahl den stets angeführten Spezialwerken entnommen. Den betreffenden Verlagshandlungen für ihre Einwilligung besten Dank!

Wie weit ich den Anforderungen der Fachgenossen an ein kurzes, aber genügend vollständiges Lehrbuch entsprochen, muss die Zukunft zeigen.

Würzburg, Januar 1894.

Diesen einleitenden Worten zur ersten Lieferung sei nur beigefügt, dass die zweite Lieferung noch 1894, die dritte 1895 erschien. Abgeschlossen wurde das Werk Ende 1896. Die Verzögerung des Abschlusses bitte ich mit dem Umfange des zu bewältigenden Materials zu entschuldigen.

Würzburg, 1. Januar 1897.

LUDWIG MEDICUS.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Brennstoffe, Heizung 3

Brennstoffe 3

Allgemeines 3. Absoluter Wärmeeffekt 4. Berechnung des abs. Wärmeeffektes nach Dulong 5. Calorimetrische Bestimmung 8. Bestimmung durch Versuche im Grossen 11. Spezifischer und pyrometrischer Wärmeeffekt 13. Brennbarkeit, Flammbarkeit. — Die natürl. festen Brennstoffe 14. Holz 15. Torf 17. Braunkohle 18. Steinkohle 19. Kohlenziegel 24. Natürl. feste Brennstoffe. — Natürl. gasförmige Brennstoffe. — Künstl. Brennstoffe. — Künstl. feste Brennstoffe. Holzkohle. Koks 25. Künstl. flüssige Brennstoffe 26. Künstl. gasförmige Brennstoffe. — Verkohlungsgase 27. Generatorgase 28. Gichtgase. — Wassergas 32. Mischgase 35. Kohlenstofffreie Heizstoffe 36.

Heizung 38

Allgemeines 38. Heizung mit festen Brennstoffen 39. Heizung ohne besondere Feuerungsanlage. — Heizung mit besonderen Feuerungsanlagen 40. Planrostfeuerung. — Treppenrostfeuerung 42. Etagenrostfeuerung 43. Pultrostfeuerung 44. Luftzufuhr 45. Kohlenstaubfeuerung 46. Zimmerheizung 47. Heizung mit flüssigen Brennstoffen 48. Heizung mit gasförmigen Brennstoffen 49. Recuperativfeuerung. — Regenerativfeuerung 50. Ausnutzung der Abfallwärme 52. Wärmeerzeugung durch den elektr. Strom 53. Wärmeerzeugung durch den elektr. Lichtbogen 55. Wärmeerzeugung mittelst schlecht leitender fester Körper 57. Ueberwachung und Beurteilung von Feuerungsanlagen. — Rauchgasanalyse 58. Temperaturbestimmungen; Pyrometrie 60. Beurteilung einer Feuerung 64. Richtige Ausnutzung der Brennstoffe 68.

Leuchtstoffe, Beleuchtung 71

Allgemeines 71. Leuchtstoffe und Beleuchtungsarten 73. Kerzenbeleuchtung 74. Lampenbeleuchtung 76. Gasbeleuchtung 77. Glühlicht 78. Elektr. Beleuchtung 80. Vergleich der einzelnen Beleuchtungsarten 81. Lichtmessung 82.

Seite

Wasser; Eis- und Kälteerzeugung 85
Bestandteile des natürl. Wassers. — Trinkwasser 85. Kesselspeisewasser 87. Reinigung des Kesselspeisewassers 88. Wasser für die einzelnen Industrien 89. Untersuchung des Wassers 93. Abwässer 94. Wasser als Lösungsmittel 96. Dampferzeugung 97. Siedeverzüge 99. Kälte- und Eiserzeugung 100. Natureis. — Kältemischungen 101. Kälte durch Verdunstung 103. Kälte durch Ausdehnung komprimierter Gase 107.

Luft und technisch verwendete Gase 109
Luft 109. Verunreinigung der Luft 110. Verdichtung der Luft und der Gase 112. Sauerstoff 113. Ozon; Wasserstoffsuperoxyd. — Wasserstoff 116. Kohlensäure. — Sonstige verflüssigte Gase 117.

Metallurgie, Allgemeines 118
Einleitung 118. Aufbereitung der Erze 119. Vorbereitung der Erze 120. Zugutemachen der Erze 121. Oefen 122. Hüttenprodukte 123. Schlacken 124. Untersuchung der Erze, Metalle etc.; Betriebskontrolle 125. Schmelzpunkt und Siedepunkt der Metalle 126. Verbrennungswärme 127. Wärmeleitungsfähigkeit, elektrisches Leitvermögen. — Spezifisches Gewicht 128. Struktur, Härte. — Festigkeit 129. Dehnbarkeit 130.

Eisen 131

Allgemeines 131
Einleitung 131. Bindung des Kohlenstoffs 132. Einteilung der Eisensorten 137. Einfluss fremder Elemente auf das Eisen. — Kontrolle des Betriebes 140. Eisenerze 141.

Roheisen 142
Allgemeines 142. Vorbereitung und Möllerung der zu verhüttenden Erze. — Hochofen 144. Gebläse. — Erhitzung der Gebläseluft 147. Hochofenbetrieb. — Vorgänge im Hochofen 149. Gichtgase; Schlacken 150. Wärmeverbrauch 151. Giesserei 152.

Schmiedbares Eisen 154
Allgemeines 154. Darstellung des Schweisseisens 158. Zängen, Formgebung 166. Darstellung des Flusseisens 167. Dichten und Formgeben 177. Darstellung festen Stahls 178.

Sonstige Metalle 180

Kupfer 180
Produktion; Erze 180. Eigenschaften, Verwendung 181. Einfluss fremder Elemente. — Verhüttung auf trockenem Wege 182. I. Röstreduktionsprozess; Schachtofenprozess 184. II. Röstreaktionsprozess; Flammofenprozess 190. III. Kombinierte Prozesse; Bessemern 192. Verhüttung auf nassem Wege 193.

Zink, Cadmium 195
Produktion, Erze. — Eigenschaften, Verwendung 195. Gewinnung des Zinks 196. Destillation in Muffeln (schlesischer Prozess) 197. Destillation in Röhren (belgischer Prozess) und in Tiegeln (englischer Prozess). — Raffination des Rohzinks 198. Zinkstaub, Zinkrauch, Cadmium 199.

Zinn 199

Seite

Produktion, Erze 199. Eigenschaften, Verwendung. — Vorbereitung des Erzes 200. Verschmelzung der angereicherten Erze 201. Raffination des Rohzinns 202.

Blei 203

Produktion, Erze. — Eigenschaften, Verwendung 203. Gewinnungsarten 204. I. Niederschlagsarbeit (Oberharzer Prozess) 205. II. Röstreaktion (Kärnthner, englischer, Tarnowitzer Prozess) 207. III. Röstreduktion (ordinäre Bleiarbeit) 208. Raffination des Bleies 210.

Silber 210

Produktion, Erze 210. Eigenschaften, Verwendung 211. Gewinnung. — I. Verbleiung 212. II. Amalgamation 218. III. Löse- und Fällprozesse (Extraction) 220. Raffination des Silbers 224.

Gold 225

Produktion. Erze. — Eigenschaften, Verwendung 225. Gewinnungsarten 226. Scheidung 227.

Platin 230

Produktion, Erze. — Eigenschaften, Verwendung. — Gewinnung 230.

Quecksilber 232

Produktion, Erze. — Eigenschaften, Verwendung. — Gewinnung 232.

Wismuth 235

Produktion, Erze 235. Eigenschaften, Verwendung. — Gewinnung 236.

Antimon 237

Produktion, Erze. — Eigenschaften, Verwendung 237. Gewinnung 238.

Arsen 241

Produktion, Erze 241. Erzeugte Produkte, Eigenschaften, Verwendung. — Gewinnung 242.

Nickel, Kobalt 244

Produktion, Erze 244. Eigenschaften und Verwendung des Nickels. — Nickelgewinnung 245. Kobalt, Smalte 247.

Mangan, Chrom, Wolfram 248

Mangan 248. Chrom. — Wolfram 249.

Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium . . 249

Aluminium 249. Natrium 251. Kalium. — Magnesium 252.

Elektrometallurgie 253

Allgemeines 253. I. Prozesse auf nassem Wege. — 1) Raffination und Scheidung unreiner Metalle 257. 2) Gewinnung von Metallen aus Erzen und Hüttenprodukten. a) Getrennte Laugung 259. b) Lösung im Bade 261. II. Prozesse auf trockenem Wege 262.

Metallveredlung 268

Einleitung 268.

Legierung der Metalle 268

Allgemeines 268. Eigenschaften 269. a) Kupferlegierungen 270.

Seite

b) Silberlegierungen. — c) Goldlegierungen. — d) Nickellegierungen 272. e) Manganlegierungen. — f) Eisenlegierungen. — g) Platinlegierungen. — h) Zinnlegierungen. — i) Bleilegierungen 273. k) Zinklegierungen. — l) Wismuth- und Cadmiumlegierungen. — m) Quecksilberlegierungen, Amalgame. — Löten 274.

Oberflächenveredlung 275

Allgemeines 275. Veredlung durch direkte Befestigung des edleren Metalles 276. Veredlung unter Verwendung von Amalgamen. — Veredlung unter chemischer Scheidung des edleren Metalles. — Veredlung auf galvanischem Wege; Galvanostegie 277. Sonstige Oberflächenbehandlungen 279.

Metallpräparate 282

Einleitung 282. Eisenpräparate 283. Kupferpräparate 285. Zink- und Cadmiumpräparate. — Zinnpräparate 287. Bleipräparate 288. Silber- und Goldpräparate 289. Quecksilberpräparate. — Wismuthpräparate. — Antimonpräparate 290. Arsenpräparate. — Nickel- und Kobaltpräparate 291. Manganpräparate. — Chrompräparate 292.

Thonerdeverbindungen 294

Präparate und Mineralien 294. Verarbeitung des Alunits. — Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde 295. Verarbeitung von Thon 296. Verarbeitung von Bauxit. — Verarbeitung von Kryolith 297. Ultramarin, Allgemeines 298. Fabrikation 301. Eigenschaften, Verwendung 302.

Kalk, Mörtel, Cement 304

Aetzkalk 304. Kalköfen 305. Mörtel. — Luftmörtel 308. Wassermörtel; hydraulischer oder Cementmörtel 310. I. Puzzolane, hydraulische Zuschläge 311. II. Hydraulische Kalke und Romancemente 312. III. Portlandcement 313. 1) Rohmaterialien 314. 2) Mischung der Rohmaterialien 315. 3) Brennen und Zerkleinern des Cements 316. 4) Eigenschaften des Portlandcements 318. Magnesiacemente 319. Gips 320. Sonstige Verwendung von Kalk und Kalkverbindungen 321. Baryt- und Strontianverbindungen 322.

Thonwaren 323

Geschichtliches 323. Thon 324. Bildsamkeit (Plastizität) und Schwindung 327. Feuerfestigkeit 329. Sonstige Rohmaterialien 330. Vorbereitung der Rohmaterialien 331. Oefen zum Brennen 332. Einteilung der Thonwaren 337. 1) Fayence, Steingut 340. 2) Ordinäre Töpferware 341. 3) Ziegel, feuerfeste Steine 342. 4) Porzellan 344. 5) Steinzeug 347.

Glas 348

Geschichtliches 348. Zusammensetzung 349. Eigenschaften. a) Widerstandsfähigkeit 353. b) Verhalten bei hoher Temperatur und beim Erkalten 355. c) Sonstige Eigenschaften 357. Rohmaterialien; Satz und Gemenge 358. Glashäfen und Oefen 360. Glasschmelzen 367. Einteilung der Glassorten 370. I, 1. Optisches Glas 371. I, 2. Künstliche Steine und Flüsse 373. II, 1. Grünglas-

Seite

oder Bouteillenfabrikation 375. II, 2. Fabrikation halbweissen Hohlglases 379. II, 3. Weisshohlglas- oder Becherglasfabrikation 380. II, 4. Fabrikation des Bleikrystalls 383. II, 5. Röhren-, Perlen- und Stabfabrikation 385. II, 6. Tafelglasfabrikation 386. III, 1. Gewalztes Glas 391. III, 2. Gepresstes Glas 393. Wasserglas 394.

Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure 396

Schwefel, Schwefelkohlenstoff 396

Schwefel 396. Gewinnung des Schwefels der Schwefelerden 397. Raffination des Schwefels 399. Schwefelkohlenstoff 401.

Schweflige Säure 403

Allgemeines; Verwendung. — Darstellung; Röstöfen 403.

Schwefelsäure 409

Geschichtliches; Allgemeines 409. Darstellung der Kammersäure 411. Theorie des Bleikammerprozesses 414. Konzentration und Reinigung der Säure 417. Fabrikation der rauchenden Säure und des Anhydrids 421.

Kochsalz und Soda 424

Kochsalz 424

Vorkommen; Verwendung 424. Gewinnung aus Meerwasser 426. Gewinnung aus Salzsolen 428.

Soda 431

Allgemeines 431. Leblancprozess, Einleitung. — Sulfat-Darstellung 433. Schmelzen der Soda 436. Laugen der Rohsoda 439. Verarbeitung der Lauge auf Handelsprodukte 442. Aetznatron, Bicarbonat 444. Regeneration des Schwefels der Sodarückstände. Einleitung 448. Regenerationsverfahren 451. Natriumthiosulfat. — Ammoniaksodafabrikation, Allgemeines 456. Herstellung der ammoniakhaltigen Salzlösung 457. Fällung mit Kohlensäure 459. Ueberführung des Bicarbonates in Soda. — Wiedergewinnung des Ammoniaks 461. Weitere Bemerkungen zum Ammoniakprozess 464. Schlussbemerkung 468.

Kali- und Magnesiaverbindungen

Einleitung 470. Potasche aus Holzasche 472. Potasche aus Rübenmelasse 473. Potasche aus Wollschweiss 475. Potasche aus Chlorkalium und schwefels. Kalium 476. Aetzkali. — Stassfurter Abraumsalze; Allgemeines 477. Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit 480. Ausführung des Verfahrens 482. Verarbeitung der Abfälle 490. Verarbeitung von Kainit auf Kaliumsulfat und Kalium-Magnesium-Sulfat 493. Chlorkaliumgewinnung aus Sylvin zu Kalusz 494. Verwendung der Kaliverbindungen 495. Verwendung der Magnesiaverbindungen. — Sonstige Gewinnung von Magnesiaverbindungen 496.

Salzsäure, Chlor 498

Allgemeines 498. Gewinnung der Salzsäure beim Leblancprozess 499. Reinigung der Salzsäure. — Chlorgewinnung unter Verwendung von Braunstein 502. Regeneration des Braunsteins nach Weldon 507. Chlorgewinnung nach Deacon 512. Chlorkalk 514. Darstellung des Chlorkalks. — Sonstige Chlorprodukte 517.

Seite

Neue Ziele 519. 1. Auf dem Gebiete der Ammoniaksodaindustrie entstandene Verfahren 520. 2. Zu Gunsten der Leblancsodaindustrie angestrebte Verfahren 527. 3. Auf Benützung der Stassfurter Produkte beruhende Verfahren 530. 4. Vom Leblanc- und Solvayprozess unabhängige Verfahren 533. 5. Elektrolytische Verfahren 536.

Brom, Jod 543

Brom 543. Bromdarstellung 544. Jod. — Kelpindustrie 546. Jodgewinnung aus Chilesalpeter 549.

Borsäure und Borax 551

Allgemeines 551. Gewinnung von Borsäure. — Gewinnung von Borax 552.

Salpeter, Salpetersäure 553

Salpeter, Allgemeines 553. Gewinnung von Natronsalpeter 554. Gewinnung von Kalisalpeter 555. Nitrite 556. Salpetersäure, Allgemeines. — Darstellung der Salpetersäure 557.

Künstliche Düngemittel 561

Einleitung 561. Statistisches 564. Phosphatdünger 566. Superphosphat 567. Doppelsuperphosphat; Düngesalze 570. Thomasschlackenmehl 571. Kalidünger 572. Stickstoffdünger 575. Knochenmehl 576.

Knochenkohle; Phosphor; Zündhölzer 578

Knochenkohle 578. Darstellung der Knochenkohle 579. Wiederbelebung der Knochenkohle 581. Phosphor, Allgemeines. — Gewinnung des Phosphors 582. Darstellung des amorphen Phosphors 585. Zündholzindustrie; Allgemeines 587. Fabrikation der Zündhölzer 589.

Leim 591

Allgemeines 591. Haut- oder Lederleim 592. Knochenleim 594. Fischleim. Hausenblase 596. Prüfung, Surrogate 597.

Cyanverbindungen; Ammoniak 598

Cyanverbindungen, Allgemeines 598. Aeltere Blutlaugensalzgewinnung 599. Verarbeitung der Gasreinigungsmasse. — Sonstige Cyanverbindungen 601. Ammoniak, Allgemeines 602. Gaswasser. — Gewinnung des Ammoniaks 604.

Industrie der Fette und der Oele 612

Allgemeines 612. Einteilung der Fette. — Eigentliche Fette 614. Cholesterinäther 616. Wachsarten 618. Gewinnung der Fette 619. Unterscheidung der einzelnen Fette 626.

Seifenfabrikation 628

Allgemeines 628. Eigenschaften und Wirkungsweise der Seifen 629. Kernseifen 631. Leimseifen 635. Schmierseifen. — Seifen mit besonderen Eigenschaften oder Zusätzen 636. Prüfung der Seife 637.

Stearinfabrikation 638

Allgemeines 638. Kalkverseifung 640. Schwefelsäureverseifung 641. Wasserverseifung 642.

Glycerin 643

Allgemeines 643. Darstellung 644.

Seite

Molkereiprodukte 646
Allgemeines 646. Konservierung; Kondensation. — Butterbereitung 647. Käsebereitung 650. Milchzuckergewinnung. — Margarine 651.

Cellulose; Papier 653
Allgemeines 653. Cellulosedarstellung 644. Papierfabrikation 656.

Stärke und Umwandlungsprodukte 662
Allgemeines 662. Kartoffelstärke 664. Weizenstärke 668. Maisstärke 671. Reisstärke 672. Sonstige Stärke. — Verwendung; Statistisches. — Dextrin 673. Dextrose 674. Gewinnung festen Stärkezuckers 675. Erzeugung von Stärkesirup. — Couleurfabrikation 677.

Rohrzucker 678
Allgemeines 678. Rübenzucker 680. Die Rübe 684. Uebersicht des Betriebes. — Saftgewinnung 687. Saftreinigung 693. Saftkonzentration 697. a) Verdampfen 698. b) Verkochen 704. Rohzuckerarbeit 710. Melasseentzuckerung 713. I. Osmoseverfahren 714. II. Kalkverfahren 717. III. Strontianverfahren 719. Konsumzuckerarbeit 720. Rohrzucker 722.

Fermentwirkung; Gährung 727
Einleitung. — Chemische Fermente oder Enzyme 727. Gährungserregende Mikroorganismen. — Theorie der Gährung 730. Alkoholgährung 741. Spaltpilzgährungen 747. Fäulnis und Verwesung 749.

Wein 751
Einleitung 751. Mostbereitung 752. Gährung 753. Wein 754. Weinkrankheiten. — Weinverbesserung 755. Untersuchung von Most und Wein 756. Schaumweine 757. Obst- und Beerenweine; Milchwein 758. Weinsäure; Citronensäure; Oxalsäure 759.

Bier 760
Einleitung 760. Uebersicht des Betriebes 761. I. Malzbereitung 762. Das Weichen 764. Tennenmälzerei 765. Pneumatische Mälzerei 766. Das Darren 769. II. Das Maischen 773. Das Sudhaus 778. Gewinnung der Würze 779. Decoctionsverfahren 780. Abläutern 784. III. Kochen und Hopfen der Würze 785. Kühlen der Würze 786. Zusammensetzung der Würze. — IV. Gährung 787. Hefereinzucht 789. Verlauf der Gährung 792. Zusammensetzung des Bieres 796. Fehler und Krankheiten des Bieres 797. Biersorten 798.

Spiritus 800
Einleitung 800. Alkoholometrie 806. Verarbeitung stärkemehlhaltiger Rohstoffe 807. Maischen 810. Gährung der Maische 818. Presshefefabrikation 821. Verarbeitung zuckerhaltiger und alkoholhaltiger Rohstoffe 823. Destillation der weingaren Maische 825. Destillationsapparate 830. Produkt 843. Raffination 844. Rektifikationsapparate 846. Reinigungsmittel 847.

Essig aus Alkohol 850

Seite

Allgemeines 850. Aeltere Methode 851. Schnellessigfabrikation 852. Produktion und Verwendung 855.

Bäckerei 857

Geschichtliches 857. Vorgänge beim Backen. — Teigbereitung 858. Hefesurrogate 860. Backen 861. Brot 864.

Konservierung 866

Allgemeines 866. Methoden 867. Konservierung tierischer Stoffe 869. Konservierung pflanzlicher Stoffe 870. Holzkonservierung 871.

Explosivstoffe 873

Historisches 873. Allgemeines 878. Schwarzpulver und Verwandte 881. Schiessbaumwolle und Verwandte 886. Nitroglycerin, Dynamite 889. Aromatische Nitroverbindungen; Sprengel'sche Explosivstoffe und Sicherheitssprengstoffe 898. Rauchschwaches Pulver 901. Knallquecksilber 905.

Trockene Destillation der Steinkohlen 908

Einleitung 908.

Leuchtgasbereitung 910

Allgemeines 910. Destillation der Kohlen 917. Kondensation der teerigen und wässrigen Destillate 920. Waschen des Gases 923. Trockne Reinigung des Gases 928. Abgabe des Gases an die Konsumenten 930. Sonstiges Leuchtgas 936. Calciumcarbid 937.

Koksbereitung 939

Allgemeines 939. Oefen und Betrieb 940.

Trockene Destillation des Holzes 947

Allgemeines 947.

Holzdestillation (Holzessiggewinnung) 948

Allgemeines 948. Holzessig; Holzgeist 951. Holzteer 953.

Holzverkohlung 954

Allgemeines. — Meilerverkohlung 954.

Mineralöle; Paraffine; Erdöl 959

Historisches 959.

Mineralöle; Paraffin 965

Allgemeines 965. Schwelerei 967. Schwelprodukte 969. Destillation und Verarbeitung des Teeres 970. Produkte; Statistisches 975.

Erdöl 977

Allgemeines 977. Gewinnung 979. Verarbeitung 981. Prüfung des Petroleums 985. Erdwachs 987. Asphalt 988.

Organische Farbstoffe 990

Historisches 990.

Teerverarbeitung 993

Allgemeines 993. Destillation des Teeres 994. Aufarbeitung und Verwendung der Produkte 999. Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie 1006.

Teerfarbstoffe 1014

Allgemeines 1014. I. Nitrokörper 1019. II. Azokörper 1020. 1. Amidoazoverbindungen 1024. 2. Oxyazofarbstoffe 1025. 3. Azo-

Seite

farbstoffe aus Carbonsäuren 1028. 4. Tetrazo- oder Disazofarbstoffe 1028. III. Hydrazonfarbstoffe 1032. IV. Oxychinone und Chinonoxime 1032. 1. Oxychinone 1032. 2. Chinonoxime 1038. V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe 1039. 1. Diphenylmethanfarbstoffe 1040. 2. Triphenylmethanfarbstoffe 1042. A. Rosanilinfarbstoffe 1043. B. Rosolsäurefarbstoffe 1052. C. Phtaleïne 1053. VI. Chinonimidfarbstoffe 1057. 1. Indamine und Indophenole 1058. 2. Thiazime und Thiazone 1059. 3 Oxazime und Oxazone 1062. 4. Azinfarbstoffe 1064. a) Eurhodine und Eurhodole 1065. b) Induline 1066. c) Safranine 1070. d) Fluorindine 1073. 5. Chinoxalinfarbstoffe 1073. VII. Anilinschwarz 1075. VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe 1077. 1. Chinolinfarbstoffe 1078. 2. Acridinfarbstoffe 1079. IX. Thiazolfarbstoffe 1081. X. Oxyketone und Xanthone 1081. XI. Indigofarbstoffe 1082.

Sonstige organische Farbstoffe 1084

I Künstliche Farbstoffe 1084. II. Natürliche Farbstoffe 1085. 1. Tierische Farbstoffe 1086. 2. Pflanzliche Farbstoffe 1088.

Färberei 1096

Einleitung 1096. Historisches 1097. Gespinnstfasern; Vorbereiten und Bleichen derselben 1102. a. Tierische Fasern 1102. b. Pflanzliche Fasern 1105. Theorie des Färbens 1107. Färberei 1114. Druckerei 1117.

Gerberei 1121

Historisches; Statistik 1121. Die tierische Haut 1122. Gerbmaterialien 1124. Theorie des Gerbens 1127. Vorbereitung der Häute 1128. Lohgerberei 1132. Mineralgerberei 1136. Oelgerberei 1141. Kautschuck und Guttapercha 1142.

Register 1145

Berichtigungen 1171

EINLEITUNG.

Betrachtet man die wirtschaftliche Thätigkeit der Menschen, so zeigt sie sich als eine dreifache: stoffproduzierend, stoffveredelnd und stoffverteilend; wir sehen die Produktion (Ausbeutung von Grund und Boden), die Fabrikation (Veredlung der Rohstoffe) und den Handel (Verteilung der Gütervorräte). Die Technologie (von τέχνη die Kunst und λόγος die Lehre, wörtlich die Lehre von den Künsten) nun ist die Lehre von den stoffveredelnden Gewerben. Von den stoffveredelnden Gewerben im weiteren Sinne sind alle diejenigen auszuschliessen, die wie die Bildhauerei, Malerei etc. der Befriedigung ästhetischer Gefühle dienen, oder die, wie die Handwerke, die fertiggestellten Stoffe in Artikel des unmittelbaren Gebrauchs überführen.

Die Stoffveredlungen, von denen die Technologie handelt, erstrecken sich teils auf die Form der Rohstoffe, teils auf die Substanz derselben. Die mechanische Technologie behandelt die Aenderungen der Form des Rohstoffes, die chemische Technologie die Aenderungen der Substanz, der Zusammensetzung des Rohstoffes. Eine strenge Scheidung der Gebiete beider ist nicht möglich, sie greifen vielfach in einander über. Wir definieren die chemische Technologie deshalb am besten als die Lehre von denjenigen stoffveredelnden Gewerben, bei denen vorzugsweise die Aenderung der Substanz, der Zusammensetzung des Rohstoffes in Betracht kommt.

Die Einteilung des Gebietes behufs Besprechung lässt sich in verschiedener Weise treffen. Wir werden hier zuerst Heizung und Beleuchtung besprechen, dann Wasser, Eis- und Kälteerzeugung, Luft und Gase gewissermassen als allgemeinen Teil; dann sollen Metallurgie und anorganische Industrien folgen

und die organischen Industrien den Schluss bilden. Nur sei bemerkt, dass auch hier strenge Scheidung nicht möglich ist: wir werden z. B. Ammoniakgewinnung bei den organischen Industrien begegnen. Warum? wird sich im Einzelfalle wohl von selbst ergeben.

Von allgemeiner auch bei Ausarbeitung dieses Buches benutzter Litteratur sei ausser den Jahresberichten und Zeitschriften besonders auf *Bolley - Birnbaum*, *Handb. d. chem. Technologie* und *Stohmann-Kerl*, *Encyclopäd. Handbuch der technischen Chemie (Muspratt!)* aufmerksam gemacht. — Bezüglich technischer Analysen, Betriebskontrolle u. s. w. kommen *Post*, *chemisch-technische Analyse* und *Böckmann*, *chemisch-technische Untersuchungsmethoden* in Betracht. — Spezialwerke über die einzelnen Industrien sollen an der betreffenden Stelle citiert werden.

BRENNSTOFFE, HEIZUNG.

Brennstoffe.

Allgemeines. Unsere Brenn- und Heizstoffe sind mit geringen, später zu besprechenden Ausnahmen kohlenstoffhaltige Verbindungen oder Gemenge, die in Beziehung zur Cellulose stehen; sei es, dass sie, wie das Holz, Cellulose als Hauptbestandteil enthalten, sei es, dass sie auf natürlichem oder künstlichem Wege aus cellulosehaltigen Stoffen sich gebildet haben. Da nun die Cellulose nur unter Mitwirkung des Sonnenlichtes beim Assimilierungsprozesse der Pflanze gebildet wird, ist es schliesslich aufgespeicherte S o n n e n w ä r m e, die wir zu unsern Heizzwecken verwenden.

Das Holz, der uns von der Pflanze direkt gelieferte Brennstoff, geht durch in der Natur vor sich gehende Umwandlungsprozesse über in Torf, Braun- und Steinkohle. Künstlich stellen wir aus Holz Holzkohle, aus Steinkohle Koks her. Diesen festen Brennmaterialien treten gegenüber das flüssige Erdöl und die verschiedenen zum Heizen verwendeten Gase (natürliche Gase, Generator- und Gichtgas, Wassergas etc.).

In allen diesen Stoffen haben wir Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen und in den Heizgasen z. T. Wasserstoff, die bei Verbrennung (Oxydation, Verbindung mit Sauerstoff) Wärme (Verbrennungswärme) entwickeln.

Bezüglich der Zusammensetzung der festen, natürlich vorkommenden Brennstoffe sei hier vorläufig folgende, den grossen Durchschnitt gebende Tabelle angeführt:

	C.	H.	O.	N.	Asche
Holz:	50	6	42	1	1
Torf:	59	6	34,5	0,5	—
Braunkohle:	70	5	24,5	0,5	—
Steinkohle:	82	5	12	1	—
Anthracit:	95	2,5	2,5	Spuren	—

Dazu kommt bei den letzten 4 der in weiten Grenzen schwankende Gehalt von Feuchtigkeit und Aschenbestandteilen. — Zu den künstlichen festen Brennstoffen gehören Holzkohle, Koks etc., die durch Erhitzen unter Luftabschluss (trockene Destillation) aus den natürlichen festen Brennstoffen erhalten werden.

Als flüssige Brennstoffe benützen wir entweder Kohlenwasserstoffe (Erdöl etc.) oder Sauerstoffverbindungen (fette Oele, Weingeist etc.). Gasförmige Brennstoffe werden erhalten durch trockene Destillation oder unvollkommene Verbrennung fester und flüssiger Brennmaterialien: „Leuchtgas" einerseits, Kohlenwasserstoffe und freien Wasserstoff enthaltend; „Generatorgas" andererseits, Kohlenoxyd als hauptsächlichen Bestandteil enthaltend. In dem „Wassergase", durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen dargestellt, tritt zum Kohlenoxyd als zweiter Hauptbestandteil Wasserstoff hinzu.

Absoluter Wärmeeffekt. Bei der Verbrennung wird der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser verbrannt, wenn Luft in genügender Menge zutreten kann. Tritt nicht genügend Luft zu, so geht der Kohlenstoff z. T. nur in Kohlenoxyd über, z. T. entweichen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe und bildet sich Russ. Stickstoff entweicht als solcher.

Es ist für die Wärmemenge, die ein Brennstoff liefern kann, zunächst sein Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff entscheidend; die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, des Wasserstoffs zu Wasser erfolgt unter genau bestimmter Wärmeentwicklung. Doch ist zu beachten, dass bei Gegenwart von Sauerstoff im Brennmaterial selbst dieser Sauerstoff anscheinend eine äquivalente Menge Wasserstoff zu Wasser bindet, ohne dass hiefür Wärme frei wird. Eine dem Sauerstoffgehalte O des Brennmaterials äquivalente Menge von Wasserstoff $= \frac{O}{8}$ ist sonach von Gesamtwasserstoff H zu subtrahieren und nur der überschüssige, „disponible" Wasserstoff ($H - \frac{O}{8}$) wird als wärmeliefernd in Rechnung gezogen. Wir hätten sonach für obige Zusammensetzung der Steinkohle in Rechnung zu setzen:

Kohlenstoff	82,0%	Wasser, chem. gebunden	13,5%
Wasserstoff, disponibel	3,5 „	Stickstoff	1,0 „ .

Zur Messung der Wärmemengen bedienen wir uns der Kalorie als Einheit (Wärmeeinheit, W.E.). 1 Kalorie („Cal.") ist die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° C. zu erwärmen.

Bezüglich der Wärmemengen, die Kohlenstoff bei Verbrennung zu Kohlensäure liefert, gilt die thermische Gleichung

$$C + O^2 = CO^2 \ldots + 97\,000 \text{ Cal.}$$

d. h. die dem Kilogramm- (oder Gramm-) Aequivalent entsprechende Menge Kohlenstoff (12 kg, resp. g) entwickelt bei Verbrennung zu Kohlensäure eine solche Wärmemenge, dass dadurch 97 000 kg (resp. g) Wasser von 0° auf 1° in der Temperatur erhöht werden können.

Für die Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure haben wir die Gleichung

$$CO + O = CO^2 \ldots + 68000 \text{ Cal.}$$

Die Wärmemenge schliesslich, die Kohlenstoff bei Verbrennung zu Kohlenoxyd liefert, erfahren wir (nach dem Gesetz der Konstanz der Wärmesummen) durch Subtraktion der 2. von der 1. Gleichung; wir haben also

$$C + O = CO \ldots + 29\,000 \text{ Cal.}$$

Rechnen wir, was für unsere Zwecke bequemer, nicht mit Kilogramm- oder Grammäquivalenten, sondern gehen von der Gewichtseinheit, dem Kilogramm, selber aus, so haben wir durch Division (mit 12) für die Verbrennung von

Kohlenstoff zu Kohlensäure = 8 083 Cal.
Kohlenstoff zu Kohlenoxyd = 2 417 Cal.

Bei Wasserstoff haben wir zu beachten, dass die Anzahl der erhältlichen Kalorien eine verschiedene sein muss, je nachdem wir die Bildung von flüssigem Wasser von 100° oder von Wasserdampf von 100° annehmen. Wir haben (für je 1 kg)

Wasserstoff zu flüssigem Wasser = 34 200 Cal.
Wasserstoff zu Wasserdampf = 29 367 Cal.

(In letzterem Falle wird zur Verdampfung des Wassers Wärme verbraucht. 1 kg flüssiges Wasser von 100° braucht zur Ueberführung von Dampf in 100° 537 Kal. als „latente Verdampfungswärme". 1 kg Wasserstoff gibt 9 kg Wasser; also haben wir 34 200 — 9 . 537 = 29 367.)

Berechnung des absoluten Wärmeeffekts nach Dulong. Wollen wir nun rechnerisch die Wärmemenge finden, die 1 kg obiger Steinkohle (mit 82 % Kohlenstoff, 3,5 % disponiblem Wasserstoff, 13,5 % chemisch gebundenem Wasser und 1 % Stickstoff) liefert, so haben wir zu beachten, dass nur Kohlenstoff und disponibler Wasserstoff Wärme geben; das chemisch gebundene Wasser und der Stickstoff dagegen konsumieren Wärme zu ihrer Verdampfung und Vergasung. Den Stickstoff können wir, wie üblich, ausser Betracht lassen, ebenso vielleicht vorhandene geringe Schwefelmengen; bezüglich des Wassers gilt folgendes: Zunächst ist das Wasser von der Anfangstemperatur, mit der die Kohle in den Ofen eingebracht wird, auf 100° zu erwärmen,

ehe es zur Verdampfung gelangen kann; dafür ist für je 1 kg und 1° C. 1 Cal. in Rechnung zu setzen, bei der durchschnittlichen Anfangstemperatur von 18° C. z. B. 100 — 18 = 82 Cal.; dann ist für die Verdampfung noch die latente Verdampfungswärme des Wassers auf 537 Cal. pro Kilogramm Wasser anzusetzen.

Wir können sonach die Wärmemenge, die obige Steinkohle liefert, unter der Annahme, dass die Kohle mit der durchschnittlichen Anfangstemperatur von 18° C. in den Ofen gebracht wird und das Wasser als Dampf von 100° C. entweicht, berechnen nach der *Dulong*'schen Formel

$$p = \left(\frac{C}{100} \cdot 8083 + \frac{H}{100} \cdot 29367 - 619 \frac{W}{100}\right) \text{Cal.}$$

(p = absoluter Wärmeeffekt; C, H und W = Prozentgehalt an Kohlenstoff, disponiblem Wasserstoff und Wasser). Statt 619, das für 18° Anfangstemperatur berechnet ist, hätten wir für 0° Anfangstemperatur 537 + 100 = 637; also hätten wir dann

$$p = \left(\frac{C}{100} \cdot 8083 + \frac{H}{100} \cdot 29367 - 637 \frac{W}{100}\right) \text{Cal.}$$

Enthielte das Brennmaterial nur Kohlenstoff und Wasserstoff, so würde obige Gleichung unter Wegfall des dritten Gliedes zu

$$p = \left(\frac{C}{100} \cdot 8083 + \frac{H}{100} \cdot 29367\right) \text{Cal.}$$

Berechnen wir nun beispielsweise für obige Steinkohle den absoluten Wärmeeffekt, so haben wir

$$p = \left(\frac{82 \cdot 8083}{100} + \frac{3{,}5 \cdot 29367}{100} - \frac{619 \cdot 13{,}5}{100}\right) \text{Cal.}$$

also 7572 Cal.

Dividiert man den absoluten Wärmeeffekt durch 637, so erfährt man den „Verdampfungswert“, d. h. die Menge Wassers in kg, die durch 1 kg des Brennmaterials in Dampf von 100° verwandelt werden kann, den (theoretischen) Verdampfungseffekt des Brennmaterials. In unserem Beispiel hätten wir $\frac{7572}{637} = 11{,}9$; d. h. mit 1 kg der Steinkohle können wir 11,9 kg Wasser in Dampf überführen.

(Nach *Karmarsch* und *Heeren's technischem Wörterbuch* sei hier eine Tabelle der durchschnittlichen Heizkraft verschiedener Brennstoffe mitgeteilt.

1	kg	vollkommen trocknes Holz liefert . . .	3600	Wärmeeinheiten.
1	„	lufttrocknes Holz	2900	„
1	„	trockne Holzkohle	7200	„
1	„	im Verkauf vorkommende Holzkohle . .	6800	„
1	„	Steinkohle, Backkohle	7000	„

1 kg	Steinkohle, mittlere Backkohle	6400	Wärmeeinheiten.
1 „	Sinterkohle	5000	„
1 „	Braunkohle, bester Qualität	5300	„
1 „	Braunkohle, geringster Qualität	4300	„
1 „	Koks mit 15% Asche	6000	„
1 „	Koks, rein	7000	„
1 „	Torf, bester	3000	„
1 „	Torf, gewöhnlicher	1500	„
1 „	Leuchtgas	11800	„).

Die nach obiger Berechnung erhaltenen Resultate können übrigens nicht genau sein, da bei derselben nicht berücksichtigt ist und der Sachlage nach nicht berücksichtigt werden kann, dass Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Brennstoffen chemisch unter einander gebunden sind, während die Zahlen 29 367 und 8 083 nur für freien Wasserstoff und freien Kohlenstoff (speziell für Holzkohle) gelten. Es ist die Zersetzungsarbeit gar nicht und die Vergasungsarbeit (bei den festen und flüssigen Brennstoffen) nur zum Teile berücksichtigt. Die Annahme, dass der Sauerstoff mit einem entsprechenden Teile des Wasserstoffs glatt als Wasser austrete, hängt in der Luft. (Die *Dulong*'sche Formel gibt für Holz, Torf und Braunkohle annähernd genaue Resultate; auch für Steinkohle ist neuerdings durch *Bunte* ihre Brauchbarkeit für technische Zwecke erwiesen worden.)

Immerhin erhalten wir Näherungswerte, die (bei Berücksichtigung des eben Gesagten) von Nutzen sind; wir wollen deshalb sehen, wie sich die Ermittelung des Brennwertes eines gegebenen Brennmaterials, einer Steinkohle, nach dieser Methode gestalten würde.

Wir würden durch Elementaranalyse in einer sorgsam genommenen Durchschnittsprobe (bei 100° getrocknet) Kohlenstoff uud Wasserstoff bestimmen (ebenso den Stickstoff und eventuell den Schwefel). Wir würden ferner durch drei- bis vierstündiges Trocknen bei 100° die Feuchtigkeit ermitteln; ebenso würden wir den Gehalt an unverbrennlicher Substanz, den Aschengehalt, feststellen. Durch letzteres sind wir in der Lage auf aschefreie oder aschehaltige Substanz zu rechnen. Aus den Resultaten (Kohlenstoff, Wasserstoff und Feuchtigkeit) berechnen wir, wie oben, den Heizwert (abs. Wärmeeffekt), indem wir die Formel etwas umändern:

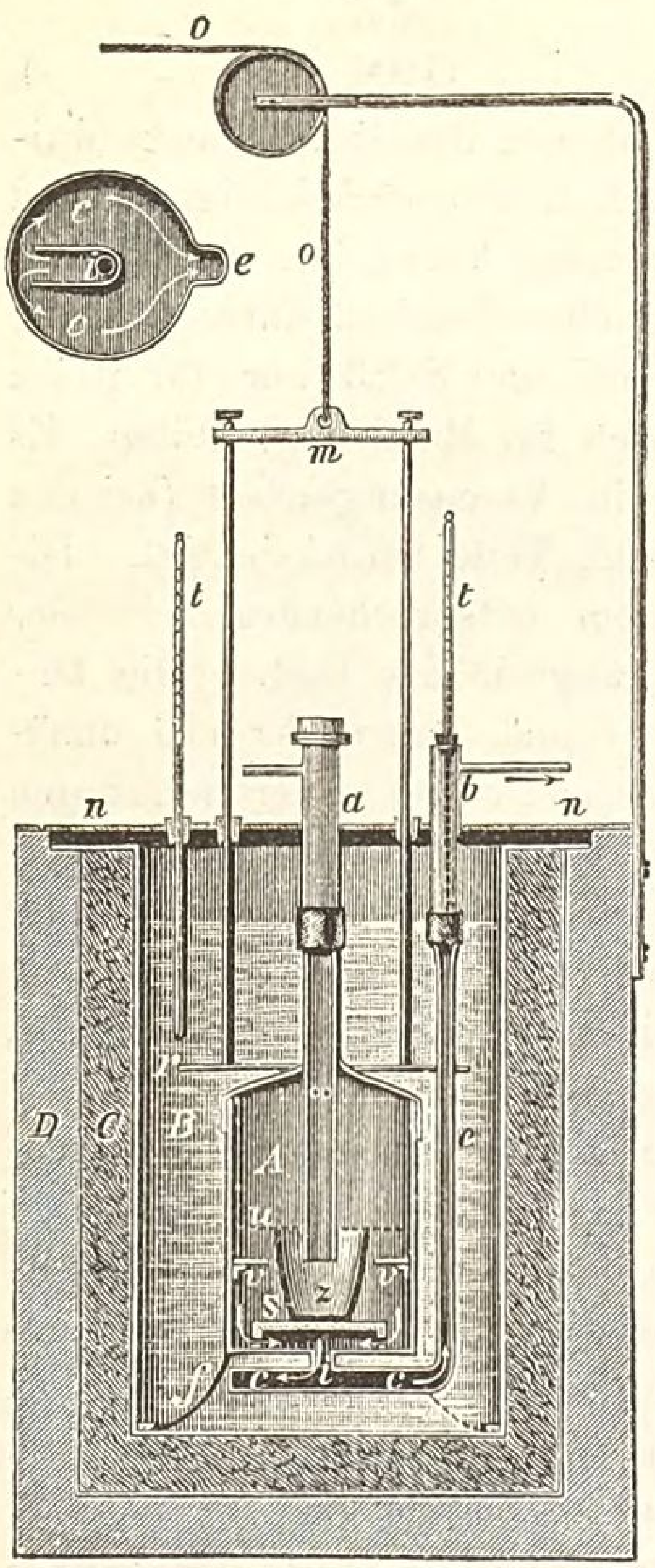
$$p = \left(\frac{C}{100} \cdot 8083 + \frac{H - \frac{1}{8}O}{100} \cdot 34200 - \frac{9H + W}{100} \cdot 619\right) \text{ Cal.}$$

Es bedeuten: C die Prozente an Kohlenstoff, H an Wasserstoff, W an Feuchtigkeit. (Es ist hier wieder von der Annahme ausgegangen, dass der Brennstoff mit gewöhnlicher Temperatur = 18° C.

in die Feuerung eingebracht würde; ferner ist angenommen, dass der Wasserstoff zu flüssigem Wasser verbrannt wird.)

Kalorimetrische Bestimmung. Sicherer lässt sich der absolute Wärmeeffekt auf kalorimetrischem Wege ermitteln, indem man unter Verwendung eines Kalorimeters die ganze bei Verbrennung eines bestimmten Gewichtes des Brennstoffes gebildete Wärme auf ein bekanntes Wasserquantum überträgt und aus dessen Temperaturzunahme den Wärmeeffekt berechnet. Ueber die verschiedenen Kalorimeter sind die Lehrbücher der Physik zu vergleichen, wo auch die Vorsichtsmassregeln bei den Versuchen beschrieben sind. Für technische Zwecke wird vielfach verwendet das Kalorimeter von *F. Fischer* Fig. 1. (*Fischer, Handbuch.*)

Fig. 1.



In dem Holzbehälter D befindet sich, durch eine Schicht C von Schlackenwolle (oder besser Eiderdunen) isoliert, das versilberte Kupfergefäss B. A ist ein silbernes Verbrennungsgefäss, in dem sich der zur Aufnahme des zu verbrennenden Körpers bestimmte Platintiegel z befindet. Die zur Verbrennung nötige Luft (bez. der Sauerstoff) wird durch das Rohr a eingeführt, das oben aus Glas, unten aus Platin hergestellt ist; besitzt oben (in A) einige Oeffnungen. Die Verbrennungsgase steigen aus dem mit Platinsieb bedeckten Tiegel zunächst aufwärts und werden dort mit dem aus den Löchern des Platinrohrs seitlich austretenden Sauerstoff gemischt, wodurch möglichst vollständige Verbrennung bewirkt wird; gleichzeitig findet dabei Vorwärmung des Sauerstoffs im Rohr a statt. Sie ziehen dann, durch den Ring v gezwungen, nahe am glühenden Tiegel vorbei und entweichen unten durch i. Hier gelangen sie in den Raum c unter dem Boden des Verbrennungsgefässes und von hier durch e und b (mit Thermometer t) in 2 Chlor-

calciumröhren zur Bestimmung des Wassers und in 2 Natronkalkröhren zur Bestimmung der Kohlensäure; ferner passieren sie ein Verbrennungsrohr mit glühendem Kupferoxyd zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Anteile und schliesslich zur Absorption des gebildeten Wassers und der Kohlensäure nochmals Chlorcalcium- und Natronkalkröhren. — Der versilberte Deckel n besteht aus 2 Hälften, deren eine 2 halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren a und b, eine Oeffnung für das Thermometer t und zwei für die versilberte, aus einiger Entfernung bewegbare Rührvorrichtung m hat. Die Ablesungen finden mittelst Fernrohres statt. Bei Holzkohlen, Torf etc. bleibt im Tiegel kein brennbarer Rückstand. Um bei Steinkohlen die hinterbleibende kohlenhaltige Asche untersuchen zu können, kleidet man den untern Teil des Tiegels mit dünnem Platinblech oder Asbestpapier aus, welches nach beendeter Verbrennung in ein Verbrennungsrohr geschoben wird, um im Sauerstoffstrome die brennbaren Teile in Kohlensäure und Wasser überzuführen und so gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass ein Teil des vorhandenen und gebildeten Wassers im Kühlrohr verflüssigt wird, ein Teil aber gasförmig entweicht. Je nachdem der Brennwert auf flüssiges oder gasförmiges Wasser bezogen wird, müssen daher für je 1 g Wasser 610 Cal. zugezählt oder abgezogen werden.

F. Fischer giebt über die Ausführung der Versuche mit seinem Apparate Folgendes an: Um den Wasserwert des Apparates, d. h. die Wärmemenge zu ermitteln, welche den ganzen Apparat um 1 ° in der Temperatur erhöht, wurde derselbe völlig zusammengestellt mit 1500 g Wasser von höherer oder niederer Temperatur gefüllt. Z. B. Temperatur der Luft 14,50 °, des Wassers 20,50 °; die des Kalorimeters

leer	14,64	gefüllt, nach 10 Minuten	19,90
gefüllt, nach 2 Minuten	20,09	„ „ 12 „	19,86
„ „ 4 „	20,02	„ „ 14 „	19,84
„ „ 6 „	19,97	„ „ 16 „	19,81.
„ „ 8 „	19,93		

Nach 6 Minuten war also der Wärmeausgleich beendet. Die Wärme nahm dann bei jeder Ablesung um 0,03 ° ab. Hätte dieser Wärmeverlust nicht stattgefunden, so würde die Temperatur nach 6 Minuten 20,03 ° betragen haben (die ersten 2 Min. dürfen wohl nicht berechnet werden). Um somit den Apparat von 14,64 auf 19,97 zu erwärmen, wurde das Wasser von 20,50 auf 19,97 bzw. 20,03 abgekühlt. Der Wasserwert ist demnach $\frac{0,47 \cdot 1500}{5,33} = 132$ Cal. Im Mittel von 5 in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen ergab sich die Zahl 124.

Der Wasserwert des mit 1500 g Wasser gefüllten Apparates beträgt sonach 1500 + 124, d. h. 1624 Cal.

Bei Ausführung eines Versuches nun wägt man die Absorptionsröhren mit Chlorcalcium und Natronkalk, verbindet sie in entsprechender Weise, wägt die bei 110° in Stickstoff getrocknete Kohle im bedeckten Tiegel ab, setzt den Tiegel nach Abnahme des Deckels rasch in die trockne Verbrennungskammer A, schraubt den Deckel auf, setzt in das Kalorimetergefäss und verbindet b mit den Absorptionsröhren, a mit der Sauerstoffzuführung. Nun giesst man in das Kalorimetergefäss 1500 g Wasser, legt die Deckel auf, setzt den Rührer in Bewegung und liest nach etwa 5 Min. die Temperatur ab. Man lässt dann minutlich 1—1,5 l trocknen Sauerstoff eintreten, wirft durch Rohr a einen glühenden, etwa 1—2 mg schweren Holzkohlensplitter ein und beobachtet unter fortwährendem Rühren die Thermometer mit dem Fernrohre. Ist nach 4 bis 5 Min. die Verbrennung beendet, so mässigt man den Gasstrom. Nach weiteren 4—5 Min. sind die Verbrennungsprodukte in die Absorptionsapparate übergeführt und ist der Wärmeausgleich erfolgt, so dass die Endtemperatur abgelesen werden kann. Die Absorptionsröhren werden nun gewogen; es ist dann noch zu untersuchen der Verbrennungsrückstand (wie angegeben) und zu ermitteln das verflüssigte Wasser. Zu letzterem Behufe wird die Verbrennungskammer, ohne sie vorher zu öffnen, wieder mit dem Chlorcalciumrohre verbunden, vorsichtig auf etwa 60° erwärmt und trockne Luft hindurchgeleitet, welche den Wasserdampf zur Wägung ins Chlorcalciumrohr führt.

Die Berechnungsweise ergiebt sich aus folgendem, von *F. Fischer* angeführten Versuche.

Verwendet 874 mg Kohle.

Erhalten:	Kohlensäure 2490 mg,	entspr. Kohlenstoff	679 mg.
	Kohlenoxyd 32 „ ,	„ „	14 mg.
	Kohlenstoff im Rückstande		16 mg.
			709 mg.

Wasser, gasförmig	104 mg	entspr. Wasserstoff	25,5 mg.
„ flüssig	126 „		
Wasserstoff in den Gasen			0,2 mg.
„ im Rückstande			0,5 mg.
			26,2 mg.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Kohle, verglichen mit der Elementaranalyse:

	Kalorimeter	Elementaranalyse
Kohlenstoff	81,12	80,91
Wasserstoff	3,00	3,11
Stickstoff	—	0,91

	Kalorimeter	Elementaranalyse
Sauerstoff	—	7,14
Schwefel	—	0,51
Asche	7,21	7,42.

Die Lufttemperatur betrug 14,9, die Temperatur des Kalorimeters 12,81, die nach 10 Min. erreichte Endtemperatur 16,86. (Will man den Wärmeausgleich des Apparates mit der äussern Luft nicht in Rechnung ziehen, so bringt man die Temperatur desselben soviel unter die der Luft, wie sie nach dem Versuch höher ist.)

Danach ergiebt sich folgende Wärmeberechnung:

Vom Kalorimeter aufgenommen	4,05 . 1624 =	6577 Cal.
Für Kohlenoxyd	32 . 2,4 = 77	
„ Kohlenstoff	16 . 8,1 = 130	227 „
„ Wasserstoff	0,7 . 28,8 = 20	
„ die höhere spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte		20 „
		6824 Cal.

Für das verflüssigte Wasser sind abzuziehen 0,126 . 610 = 77 Cal.; es bleiben 6747 Cal. oder für 1 g Kohle $\frac{6747}{0,874} = 7720$ Cal. bezogen auf Wasserdampf von 15—20° als Verbrennungsprodukt, während die *Dulong*'sche Formel 7175 Cal. giebt.

Bestimmung durch Versuche im Grossen. In der Praxis sind auch zur Brennwertbestimmung üblich Verdampfungsversuche im Grossen, bei denen man ermittelt, wieviel Dampf von bestimmter Temperatur (in Kesseln oder Abdampfpfannen) durch grössere Mengen (1000—2000 kg) der Kohle erzeugt wird, und hieraus den Brennwert in Kalorien berechnet. Hier erhält man den wirklichen Nutzeffekt, den Wärmeeffekt nach Abzug des Verlustes durch unvollständige Verbrennung, durch Entweichen von Russ, durch die mit den Rauchgasen abziehende Wärme und durch Leitung und Strahlung der ganzen Anlage.

Kalorimetrische Versuche im Grossen lassen sich durchführen in eigens konstruierten Versuchsanlagen, die wie diejenige der Heizversuchsstation München *(Bunte)* als Kalorimeter im grossen Masstabe konstruiert sind. Der Versuchsapparat ist ein für besondere Zwecke in mehrere Abteilungen getrennter stehender Röhrenkessel mit Innenfeuerung, in welchem Kohlen, genau wie in jedem Dampfkessel, verheizt werden; der Versuchskessel hat nur besondere Einrichtung, um alle bei der Verbrennung entwickelte Wärme in den verschiedenen Formen ihres Auftretens messen zu können.

Bei Ausführung eines Versuches werden gewogene Mengen Kohle, etwa 200—300 kg, während eines 6—10stündigen Versuches auf dem

Roste verbrannt. Im Herde sowohl wie in den Kesseln kommen die Verbrennungsgase nirgends mit Mauerwerk, wodurch die genaue Messung der aufgenommenen Wärme sehr erschwert würde, zusammen; die Wärme wird vielmehr direkt an durchfliessendes Wasser abgegeben oder zur Dampfbildung verwendet. Um nun die zur Dampfbildung benutzte Wärme zu messen, wird nicht, wie es gewöhnlich geschieht, die Menge des verdampften Wassers gemessen, sondern der Wasserdampf durch eine eigenartige Vorrichtung mit bekannten Wassermengen von konstanter Temperatur kondensiert und die Temperaturerhöhung des Kondensationswassers gemessen. Es geschieht dies, um den Fehler zu vermeiden, welcher dadurch begangen werden könnte, dass der aus den Kesseln entwickelte Dampf entweder feucht oder überhitzt ist; im ersteren Falle würde die Messung des verdampften Wassers zu hohe, im anderen Falle zu niedrige Resultate ergeben. (Zur Kontrolle der aus dem Kondensationswasser berechneten Wärmemenge kann auch das in den Kesseln verdampfte Wasser mittelst eines genau geaichten Speisewassergefässes gemessen werden).

Ein Teil der von den Heizröhren der Kessel aufgenommenen Wärme geht, wie bei allen Feuerungen, durch Strahlung und Leitung der mit Wärmeschutzmasse bekleideten Wandungen nach aussen verloren. Dieser Verlust wird, ähnlich wie bei den kleinen Kalorimetern, durch Abkühlungsversuche bestimmt und besonders in Rechnung gestellt. Er beträgt etwa 5—6 % der gesamten beobachteten Wärme, ist also relativ gering.

Ausser dieser von der Versuchsanlage aufgenommenen Wärme ist noch derjenige Teil des Brennstoffes zu bestimmen, welcher unverbrannt durch den Rost fällt, und der Wärmebetrag zu messen, welcher mit den Verbrennungsprodukten die Kesselananlage verlässt und in den Schornstein geht, also der Wärmeverlust durch die Rauchgase. Dieser Wärmeverlust wird gefunden aus der Temperatur und Menge, bezw. der chemischen Zusammensetzung der Rauchgase, welche durch genaue Gasanalyse ermittelt werden. Summiert man die an allen Teilen der Versuchsanlage gefundenen Wärmemengen, sowohl die von den Versuchskesseln aufgenommene Wärme, als auch die in Herdrückständen und den Rauchgasen vorhandenen Verluste, so erhält man den Gesamtheizwert der Kohle. Während nun die einzelnen Posten, aus denen sich die Verbrennungswärme eines Brennstoffes zusammensetzt, also Verdampfung und Verluste, je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden sein können, muss die Summe der beobachteten Wärmemenge für ein und dieselbe Kohle immer nahezu gleich sein, da sie ja den ge-

samten, im Brennstoffe vorhandenen Wärmevorrat darstellt, der nur je den Verhältnissen der Feuerung entsprechend mehr oder weniger zur Ausnutzung kommt.

Das Ergebnis derartiger Versuche in der *Bunte*'schen Münchner Heizversuchsstation zeigte stets nahe Uebereinstimmung mit den nach der *Dulong*'schen Formel aus der Elementarzusammensetzung berechneten Brennwerten.

Spezifischer und pyrometrischer Wärmeeffekt. Was wir bisher besprochen haben, war der sogen. absolute Wärmeeffekt, bezogen auf die Gewichtseinheit (kg) des Brennmaterials; davon zu unterscheiden ist der spezifische Wärmeeffekt, bezogen auf die Volumeinheit (l) des Brennstoffes; ist aus dem vorigen leicht durch Rechnung abzuleiten.

Den pyrometrischen Wärmeeffekt, das ist die bei der Verbrennung eines Brennstoffes zu erhaltende Temperatur, kann man in der Weise berechnen, dass man die Gewichtsmengen sämtlicher bei der Verbrennung entstehenden, bez. zu erwärmenden Körper mit der zugehörigen spezif. Wärme multipliziert und durch die Summe dieser Produkte den absoluten Wärmeeffekt dividiert.

1 kg Kohlenstoff, dessen absoluter Wärmeeffekt = 8083 Kal., verbraucht zur Verbrennung 2,667 kg Sauerstoff und liefert 3,667 kg Kohlensäure. Spez. Wärme der Kohlensäure 0,2164. Verbrennen wir deshalb Kohlenstoff in Sauerstoff, so haben wir als pyrometrischen Wärmeeffekt

$$\frac{8083}{3{,}667 \,.\, 0{,}2164} = 10\,186^{\circ}\ \text{C.}$$

In der Wirklichkeit findet die Verbrennung in atmosphärischer Luft statt; die Luft enthält auf

20,95 Vol. Teile Sauerstoff 79,05 Vol. Teile Stickstoff

oder auf

23,16 Gew. Teile Sauerstoff 76,84 Gew. Teile Stickstoff.

Auf je 2,667 kg Sauerstoff treten sonach bei der Verbrennung von 1 kg Kohlenstoff hinzu 8,848 kg Stickstoff; dieser beteiligt sich nicht an der Verbrennung, muss aber mit erhitzt werden. Spez. Wärme des Stickstoffs = 0,2438. Berechnen wir nun hier den pyrometrischen Wärmeeffekt, so haben wir

$$\frac{8083}{3{,}667 \,.\, 0{,}2164 + 8{,}848 \,.\, 0{,}2438} = 2740^{\circ}\ \text{C.}$$

(Aus der grossen Differenz 10 186 — 2740 = 7446 ergiebt sich ohne weiteres, dass es erstens viel besser wäre in Sauerstoff statt in

Luft zu verbrennen, und zweitens, dass man, da wir nun leider bis jetzt auf Verbrennung in der Luft angewiesen sind, möglichst wenig überschüssige Luft anwenden soll, um möglichst hohe Temperaturen zu erzielen).

Diese berechnete theoretische Temperatur wird nun in der Wirklichkeit nicht erreicht: es steht dem entgegen zunächst der Umstand, dass bei hoher Temperatur Dissociation der Verbrennungsprodukte eintritt, von einer gewissen Temperatur an also keine weitere Wärmeentwicklung mehr stattfindet. Auch ist bezüglich derartiger Berechnungen zu beachten, dass die spezif. Wärme der Gase bei höherer Temperatur eine viel grössere ist, als die hier der Berechnung zu Grunde gelegte, giltig für niedere Temperaturen.

Die höchsten in Wirklichkeit erreichbaren Temperaturen liegen für feste Brennstoffe etwa bei 800—1200, für Gasfeuerung zwischen 12—1800°.

Die Grösse der Verluste, resp. die Höhe der Temperatur ist abhängig vom Strahlungsvermögen des Brennstoffes, von der Wärmeleitung durch die Ofenwandungen etc., von der im glühenden Brennmaterial und den Verbrennungsrückständen zurückgehaltenen Wärme, dann von dem Gewicht des in der Zeiteinheit verbrannten Brennstoffes.

Brennbarkeit, Flammbarkeit. Es seien schliesslich noch „Brennbarkeit“ und „Flammbarkeit“ erwähnt. Unter Brennbarkeit versteht man die Leichtigkeit, mit der sich die Stoffe entzünden lassen und dann fortbrennen. Es folgen aufeinander gasförmige, flüssige, feste Brennstoffe; von letzteren hätte man eine Reihe vom leichtentzündlichen harzreichen Holz bis zu den schwer brennbaren Koks. Unter Flammbarkeit dagegen versteht man die Fähigkeit, mit mehr oder minder langer Flamme zu brennen. Sie hängt ab von der Menge und Art der bei der Verbrennung, bzw. bei der der Verbrennung vorhergehenden trocknen Destillation entwickelten brennbaren Gase und Dämpfe; bei den Steinkohlen beispielsweise steigert sich die Flammbarkeit mit dem Gehalt an disponiblem Wasserstoff.

Die natürlichen festen Brennstoffe. Die uns von der Natur gelieferten festen Brennstoffe sind, wie schon bemerkt, das Holz, der Torf, die Braunkohle und die Steinkohle. Der charakteristische Bestandteil des Holzes ist die Cellulose $C_6H_{10}O_5$, die unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus Kohlensäure und Wasser im pflanzlichen Organismus unter Abgabe von Sauerstoff gebildet, bei der Verbrennung unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft wieder zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird und so die von der Sonne gelieferte Wärme

wieder zu verwenden gestattet. Dasselbe Wärmequantum, das in ihr durch Arbeitsleistung bei der Reduktion der Kohlensäure und des Wassers von der Natur aufgespeichert wurde, können wir durch Verbrennen derselben, durch Rückoxydation zu Kohlensäure und Wasser, wieder gewinnen.

Aus der Cellulose haben sich durch im Kreislaufe der Natur vor sich gehende Prozesse der trocknen Destillation Torf, Braunkohle und Steinkohle gebildet, durch Prozesse, die wir bei Darstellung der künstlichen Brennstoffe (Holzkohle, Koks) nachahmen, und durch welche kohlenstoffreicheres, für die Heizung wertvolleres Material von höherem Heizeffekt gebildet wird. Der Kohlenstoffgehalt der Brennstoffe nimmt von Holz zu Steinkohle zu, während der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt abnimmt.

In den natürlich vorkommenden Brennstoffen, besonders in der Steinkohle, ist uns von der Natur ein im Laufe der Zeiten angesammelter Vorrat anvertraut, mit dem wir haushalten und von dem wir unseren Nachkommen möglichst viel erhalten sollen, da ja auf diesem Vorrate jetzt noch so ziemlich unsere ganze Industrie beruht und die richtige Ausnützung der sich stets wieder erneuernden Wasserkräfte (durch die Elektrotechnik) trotz der vielverheissenden Anfänge doch noch Frage der Zukunft ist.

Holz. Das Holz besteht aus Stämmen, Aesten und Wurzeln der Bäume und Sträucher. Man unterscheidet am Stamm aussen zunächst die Rinde, dann den Bast; weiter folgt das junge Holz (der Splint) und endlich innen das reife Holz (Kernholz, Herz). Im Mittelpunkte des Stammes finden wir das Mark, von welchem aus Markstrahlen sich bis zur Rinde erstrecken. Das Gewebe des Holzes besteht aus Zellen und Gefässen, deren Wandungen aus Cellulose aufgebaut sind, und die im Innern den Zellsaft enthalten. Allmählich lagern sich aus dem Zellsafte verschiedene Stoffe auf und in der Zellwand ab und inkrustieren dieselbe („inkrustierende Substanz"). Dadurch werden die Wandungen verdickt und der Saft verdrängt; die Zellen füllen sich ganz mit fester Substanz, werden hart und fest: es tritt völlige Verholzung ein. Jedes Jahr wird zwischen Bast und Splint eine Lage von Gefässbündeln erzeugt, die Splint bilden, während der ältere Splint sich in eigentliches Holz verwandelt. Da diese Zunahme nicht gleichmässig durchs ganze Jahr erfolgt, sondern im Winter unterbrochen wird, entstehen ringförmige, konzentrische Lagen, die man als Jahresringe unterscheidet. Je langsamer das Holz wächst, desto dichter stehen die Jahresringe beisammen.

Man unterscheidet nach der Grösse des Widerstandes, den das Holz der Bearbeitung entgegensetzt, harte und weiche Hölzer. Harte Hölzer sind: Ahorn, Weissbuche, Esche, Ulme, Eiche, Rotbuche; weiche: Fichte, Tanne, Erle, Birke, Lärche, Föhre, Pappel, Weide, Linde.

Das Holz selbst hat ein höheres spez. Gew. als Wasser (etwa 1,5); das ganze Holz schwimmt aber in der Regel des Luftreichtums halber auf Wasser. Frisch gefälltes Holz ist schwerer als trockenes, hartes schwerer als weiches, Kernholz schwerer als Splint. — Beim Verholzen der Zellmembran macht sich Zunahme des Kohlenstoff- und Abnahme des Sauerstoffgehaltes geltend; das Holz gewinnt dadurch an Brennwert. Im Holzsafte sind Eiweissstoffe, Gerbsäuren, Pflanzensäuren, Stärke, Gummi, Zucker, Farbstoffe, ätherische Oele, Harze und Mineralstoffe enthalten: für die Verwendung des Holzes sind das Wasser und die Harze von Wichtigkeit; letztere erteilen dem Holze grössere Brennbarkeit und Flammbarkeit.

Der Wassergehalt ist verschieden beim frisch gefällten Holze nach Jahreszeit, Alter und Holzart. Er erreicht sein Maximum zur Zeit des Laubausbruches und sinkt aufs Minimum zur Zeit der Blattverfärbung. Im Durchschnitte haben wir in älterem frisch gefälltem Holze etwa

20%	Wasser	bei	Hainbuche,
25—30	„	„	Ahorn, Esche, Birke,
35—40	„	„	Steineiche, Buche, Weisstanne, Kiefer,
40—45	„	„	Erle, Fichte,
45—55	„	„	Linde, Lärche, Schwarzpappel.

In den jungen Bäumen steigt der Wassergehalt auf 60% und zuweilen noch höher. — Lagert das Holz an der Luft, so nimmt der Wassergehalt ab, bis es lufttrocken geworden ist, d. h. bis ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Wassergehalt der Luft und der Hygroskopizität des Holzes eingetreten ist; es enthält dann etwa 10—20% Wasser.

Die Trockensubstanz des Holzes enthält durchschnittlich mit geringen Schwankungen

Kohlenstoff	50,0	Stickstoff	1,0
Wasserstoff	6,0	Asche	1,0.
Sauerstoff	42,0		

Der absolute Wärmeeffekt der Trockensubstanz beträgt rund 4000 Kalorien; er wird — wie nach dem früher gesagten leicht zu berechnen — im feuchten und lufttrocknen Holze entsprechend niedriger sein. Der pyrometrische Effekt ist gering; die Flammbarkeit und Brennbarkeit ist grösser, als bei den übrigen festen Brennstoffen.

Um mit dem Holz höhere Temperatur erzielen zu können, wird es bei Temperaturen von 125—140° gedarrt; es gibt bei 125° alles hygroskopische Wasser ab, bei 150° tritt schon Zersetzung der Holzsubstanz ein. Das gedarrte Holz muss, da es sehr hygroskopisch ist, sofort verwendet werden.

Torf. Bei den nun zunächst zu besprechenden fossilen Brennstoffen haben wir als jüngstes Glied den Torf; dann folgt die Braunkohle; das älteste Glied ist die Steinkohle. Der Torf, dessen Bildung wir noch jetzt täglich verfolgen können, bildet sich, wo in stagnierenden Wässern und Sümpfen abgestorbene Pflanzen der Zersetzung unterliegen; hiebei nimmt der Sauerstoffgehalt ab, der Kohlenstoffgehalt dem entsprechend zu. In den Torfmooren liefern besonders die Sphagnum- und Hypnumarten das Material zur Torfbildung, hiezu treten Haidekräuter (Erica, Calluna), Gräser (Carexarten, Eriophorum) und andere Pflanzen; selbst Sträuche und Bäume beteiligen sich. Die abgestorbenen Pflanzen lagern sich ab, neue wachsen oben auf, sterben wieder ab u. s. w., so dass ganze Reihen von Generationen über einander gelagert der immer weiter gehenden Zersetzung unterliegen.

Je nach dem Vorwiegen der einzelnen Pflanzen unterscheidet man Moostorf (Sphagnum), Haidetorf (Erica, Calluna), Wiesentorf (Carex, Eriophorum), Holztorf (Waldbäume) und Meertorf (Tange). In den höher gelegenen Hochmooren (mit Sumpfmoosen und Haidepflanzen) haben wir hauptsächlich Fasertorf, aus hellerem, filzartigem Gewebe bestehend, in dem die Pflanzenreste deutlich zu erkennen sind; in den Niederungsmooren (Grünlandmooren mit Gräsern) haben wir mehr den Sumpf- oder Bruchtorf, erdig, dunkel bis schwarz, mit vielen feinfaserigen Pflanzenresten. Im seltener vorkommenden, vielfach überdeckten Pech- oder Specktorf haben wir eine braune bis schwarze erdige Masse mit wenig erkennbaren Pflanzenteilen.

Torf findet sich wohl in allen Erdteilen, in Europa besonders in England und Irland, Schweden und Norwegen, Russland, Oesterreich-Ungarn und Deutschland.

Hat der Torf die richtige Konsistenz, so kann er einfach mittelst Spaten oder Stecheisen als Stechtorf gewonnen werden; ist er zu trocken oder zu feucht, so wird er nach Zusatz von Wasser oder nach Entwässerung in Formen in Modeltorf übergeführt. Wird er mittelst Maschinen (Stechmaschinen, Baggermaschinen etc.) gewonnen, so spricht man von Maschinentorf. Um ihm höhere Dichte und grössere Festigkeit zu geben, wird er aufbereitet durch Schlemmen oder durch Pressen.

Die chemische Zusammensetzung (vgl. S. 3) schwankt innerhalb weiter Grenzen; für lufttrocknen Torf besserer Qualität haben wir etwa

Kohlenstoff	50—60%	Stickstoff	1— 2
Wasserstoff	5— 6	Hygroskop. Wasser	10—20
Sauerstoff	30—35	Asche	5—10.

Der Aschengehalt besonders schwankt sehr stark, von 1% bis auf 50% und mehr. Torf mit über 30% Asche ist als Brennmaterial nicht mehr mit Vorteil zu verwenden.

Der Torf ist leicht entzündlich, brennt mit langer, stark russender Flamme. Der abs. Wärmeeffekt ist selbstverständlich sehr verschieden; *Schwackhöfer* nimmt für gut verwendbare, lufttrockene Sorten mit 10—20% Feuchtigkeit und 5—10% Asche 3500—4500 Kalorien an; in den besten Qualitäten steige der Effekt auf 5000 Kalorien.

Ausser für Heizzwecke hat man den Torf auch sonst zu verwerten gesucht besonders als Streumaterial für Stallungen und als Absorptionsmittel für Desinfektionszwecke wegen seiner grossen Porosität (Torfmull etc.).

Braunkohle. Hatten wir im Torf das jüngste Glied der Reihe der fossilen Brennstoffe, so haben wir jetzt als mittleres Glied derselben die Braunkohle zu betrachten, das Mittelglied zwischen Torf und Steinkohle, entstanden in der Tertiärzeit vorzugsweise aus harzreichen Pflanzen (Nadelhölzern, Palmen und später Laubhölzern).

Die verschiedenen Braunkohlen zeigen hinsichtlich des Alters, dann der Farbe, Struktur, Dichte etc. grosse Verschiedenheit. Man unterscheidet den Lignit (bituminöses Holz), hell- bis dunkelbraun, mit Holzstruktur, die jüngste Braunkohle; die gemeine Braunkohle, die verbreitetste Art, derbe Stücke von dunkelbrauner Farbe; die Pechkohle, das älteste Glied, der Steinkohle nahestehend, dicht, schwarzbraun, von muscheligem Bruche. Eine pechschwarze, politurfähige Varietät hievon ist der zu Schmuckgegenständen verwendete Gagat (Jet). Ferner haben wir erdige Braunkohle, hell- bis dunkelbraun, erdig, zerreiblich mit hohem Aschengehalt. Die an Bitumen reichen Varietäten hiervon (Schweelkohle) werden zur Paraffinfabrikation benutzt. Die Blätterkohle, aus Laubmassen entstanden, besteht aus dünnen, biegsamen Blättern; die Schilfkohle, aus Schilf gebildet, ist schieferig, dunkelbraun; die Nadelkohle besteht aus dunkelbraunen Nadeln, von den Gefässbündeln der Palmen herrührend.

Braunkohle findet sich in den meisten Ländern, wenn auch in sehr verschiedener Menge und Güte. In Deutschland haben wir grosse Lager, besonders in der preussischen Provinz Sachsen und in Anhalt; auch

Südbayern hat Braunkohle (vgl. pag. 21). Die grössten Lager sind die böhmischen; auch in den österreichischen Alpen und in Ungarn finden sich Braunkohlen.

Frisch geförderte Braunkohle ist sehr feucht (grubenfeucht); in lufttrocknem Zustande besitzt sie eine Feuchtigkeit von 10—30%. Der Aschengehalt schwankt in sehr weiten Grenzen von 1 bis über 50%. Gute Braunkohlen enthalten durchschnittlich 5—10% Asche; in den meisten Braunkohlen findet sich auch Schwefeleisen. Braunkohle nimmt an der Luft leicht Sauerstoff auf und gibt Kohlensäure ab; dieser Oxydationsprozess verringert den Brennwert; in Folge der dabei stattfindenden Wärmeentwicklung tritt unter Umständen Selbstentzündung ein.

Die Zusammensetzung der Braunkohle, auf aschenfreie Trockensubstanz bezogen, ist nach *Scheerer* etwa folgende:

	Kohlenstoff	Wasserstoff, disponibel	Wasser, chemisch gebunden
Lignit	60	1	39
Gemeine Braunkohle	70	2	28
Pechkohle	75	3	22.

Für eine wasser- und aschenhaltige Kohle mittlerer, guter Qualität haben wir etwa

Kohlenstoff	50—65%	Hygroskopisches Wasser	10—25%
Wasserstoff	1— 2 „	Asche	5—10 „
chemisch gebund. Wasser	20—30 „		

Der Stickstoffgehalt ist in der Regel unter 1%. Der absolute Wärmeeffekt ist natürlich sehr verschieden; für mittlere und gute Qualitäten kann man 4—6000 Kal. rechnen.

Steinkohle. Die ältesten fossilen Brennstoffe sind die Steinkohlen, von diesen ist das älteste Glied der Anthracit. Sie gehören den vortertiären Schichten an, besonders der Steinkohlenformation, und sind entstanden durch Vermoderung von Pflanzen, unter denen Gefässkryptogamen: Farne, Equisetaceen (Calamites) und Lycopodiaceen (Lepidodendron, Sigillaria) eine hervorragende Rolle spielen. Bei dieser Zersetzung fand im Laufe der Zeit unter Mitwirkung von Temperatur und Druck allmählich die Umwandlung statt, dass Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe abgespalten wurden und als kohlenstoffreicherer Rückstand die Steinkohle hinterblieb

Credner gibt in seinen *Elementen der Geologie* über die einzelnen Stadien des Verkohlungsprozesses, durch die Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und Anthracit gebildet wurden, folgende instruktive Uebersicht:

Geologisches Zeitalter:	Kohlengestein:	Zusammensetzung in Prozenten nach Abzug der Asche: C.	H.	O u. N.
Jetztzeit	Holzsubstanz	52,65	5,25	42,10
Diluvium	Torf aus Irland	60,02	5,88	34,10
Tertiär	Braunkohle von Köln	66,96	5,25	27,76
	Braunkohle vom Meissner	72,00	4,93	23,07
	Erdige Braunkohle von Dux	74,20	5,89	19,90
Carbonische Periode	Bituminöse Steink. v. Saarbrücken	81,62	3,30	14,50
	Cannelkohle von Wigan	85,81	5,85	8,34
	Hartleykohle von Newcastle	88,42	5,61	5,97
	Bituminöse Steink. v. Eschweiler	89,16	3,21	6,45
Carbonische, devonische und silurische Periode	Anthracit	94,00	3,00	3,00

Da in den Zeiten der Bildung der Steinkohle tropische Wälder wohl über die ganze Erde gleichmässig verbreitet waren, finden sich Steinkohlen selbst in polaren Gegenden, z. B. auf Spitzbergen. Die meisten Kohlen produziert Grossbritannien, dann folgt Deutschland. Grosse Lager besitzt Belgien; auch Oesterreich-Ungarn, Frankreich, Spanien und Portugal, sowie Russland haben viel Steinkohle. Ausserhalb Europa's haben wir besonders grosse Lager in den vereinigten Staaten von Nordamerika und in China. Die Weltproduktion wird auf jährlich 412—415 Mill. Tonnen geschätzt. Im Jahre 1885 produzierten nach *Trasenter*

Grossbritannien	162,9 Mill. Tonnen	Frankreich	19,5 Mill. Tonnen.
Vereinigte Staaten v. Nordamerika	103 „ „	Belgien	17,2 „ „
Deutschland	73,6 „ „	Oesterr.-Ungarn	20,4 „ „

Steinkohle inkl. Braunkohle. Deutschland produzierte 1889

Steinkohle	67,341 337 Tonnen
Braunkohle	17,551 411 „ .

Die Ausdehnung der Kohlenfelder beträgt nach Schätzungen in engl. Quadratmeilen [1])

Grossbritannien	9 000
Frankreich	1 800
Deutschland	3 600
Russland	27 000
Belgien, Spanien etc.	1 400
Europa	42 800
Vereinigte Staaten	194 000
Indien	35 000
China	200 000
	471 800.

1) 1 engl. Meile = 1,609 Kilometer.

Auf der Steinkohle beruht unsere ganze Industrie; bei dem grossen Verbrauch und auch bei der starken Verschwendung an Kohle, fragt es sich, wie lange unsere Kohlen noch reichen werden. Diese Frage ist verschieden beantwortet worden; die Berechnungen schwanken von 100—500 Jahren etwa, solange reiche die bis jetzt aufgefundene Steinkohle aus. Nach der neuesten Berechnung sollen die Vorräte Amerika's noch 11 000 Jahre die Erde versorgen können. Trotzdem ist bei der Unsicherheit derartiger Berechnungen immer wieder darauf hinzuweisen, dass weise Sparsamkeit und richtige Ausnutzung auch hier von grösster Wichtigkeit sind.

In Deutschland sind die wichtigsten Fundorte für Steinkohlen: das Pfälzer oder Saarbecken, das Becken von Aachen und Lüttich, das schlesische Becken, die sächsischen Lager bei Zwickau und im plauenschen Grunde. (Bayern hat Steinkohlen nur bei Stockheim in Oberfranken; die Pechkohlen Südbayerns — von Miesbach, Penzberg und Peissenberg — gehören zur Braunkohle.)

Die Steinkohlen sind von schwarzer Farbe, zuweilen bei hohem Aschengehalt ins Graue oder Graubraune spielend, matt oder glänzend. Sie geben schwarzen oder braunschwarzen Strich, sind strukturlos und amorph. Der Bruch ist splitterig, zuweilen eben oder flachmuschelig. Spezif. Gewicht 1,25—1,4, bei anthracitischen Kohlen bis 1,7 steigend. Die Zusammensetzung schwankt innerhalb weiter Grenzen, selbst wenn wir vom Aschengehalte absehen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der einzelnen Typen ist weiter unten angegeben. (Häufige Beimengungen sind Schwefelkies, Bleiglanz, Kalkspath etc.) Die näheren Bestandteile der Kohle sind unbekannt. Den früheren, unhaltbaren Hypothesen, wonach die Steinkohle aus K o h l e n s t o f f und B i t u m e n bestehe, oder als ein Gemenge von reinem Kohlenstoff mit nicht näher bekannten organischen Verbindungen (und Bitumen) zu betrachten sei, stellte *Baltzer* die Hypothese entgegen: 1) Die Kohlen sind Gemenge verschiedener Kohlenstoffverbindungen. 2) Letztere bilden eine genetische und vielleicht eine homologe Reihe. 3) Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein kompliziertes; die einzige Analogie dafür bildet die aromatische Reihe der organischen Verbindungen.

Bezüglich des Bitumens bemerkt *Muck* mit vollem Rechte: „Bituminös“ ist ein für Steinkohle immer noch ziemlich viel gebrauchtes Wort, welches ausser der Kürze nicht viel für sich hat, in seiner e i g e n t l i c h e n Bedeutung aber auf Steinkohlen gar nicht angewendet zu werden pflegt. Man versteht, wenn bei Steinkohlen heutzutage von „Bitumen“ die Rede, darunter die g e s a m t e M e n g e f l ü c h t i g e r

Körper, welche die Kohlen beim Erhitzen unter Luftabschluss abgeben (Destillationsprodukte). Zum Gebrauch des Wortes „bituminös“ gab ursprünglich ganz gewiss der asphaltartige Geruch Anlass, welchen schwellende Steinkohlen bald mehr, bald minder verbreiten.

Um bestimmte Anhaltspunkte für die Einteilung der verschiedenen Kohlen zu gewinnen, hat man nun ausser der Zusammensetzung der Kohle besonders ihr Verhalten beim Verkoken (beim Erhitzen unter Luftabschluss) zu Hilfe genommen. Es erleiden die Kohlen hiebei entweder keine Veränderung, oder sie schmelzen mehr oder minder vollständig mit oder ohne Volumänderung. Man unterscheidet hienach Sandkohlen, Sinterkohlen und Backkohlen. Will man ermitteln, zu welcher Gruppe eine Kohle gehört, so erhitzt man 1 g der feingepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 30 cm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen *Bunsen*'schen Brenners solange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen. Man erhält so Rückstände, deren Beschaffenheit zu folgender, von *Schondorff* präzisierter Klassifikation führen.

Die freie Oberfläche des im Platintiegel hergestellten Kokskuchens zeigt sich

rauh, feinsandig, schwarz,	überall oder doch bis nahe zum Rande locker	I. Sandkohle.
	fest gesintert, nur in der Mitte locker	II. gesinterte Sandkohle.
	überall fest gesintert .	III. Sinterkohle.
grau u. fest, knospenartig aufbrechend		IV. backende Sinterkohle.
glatt, metallglänzend und fest . .		V. Backkohle.

Von den Kohlen dieser Gruppen eignen sich diejenigen der Gruppe V vorzugsweise für die Verkokung, Gaserzeugung und Schmiedefeuerung, und zwar wird man für Verkokung und Schmiedefeuerung Kohlen mit möglichst hoher, für Gasfabrikation solche mit möglichst niederer Koksausbeute wählen. Backende Sinterkohlen können dieselbe Verwendung finden. Gute Gaskohlen sind meist wenig blähende Backkohlen oder backende Sinterkohlen (die Cannelkohlen immer), seltener Sandkohlen. Die Kohlen der Gruppen I—III eignen sich nur zur Flammofen- und Dampfkesselfeuerung, sowie zum Hausbrand.

Ausser dem Verhalten beim Verkoken hat man auch die verschiedene Flammbarkeit (vgl. pag. 14) beigezogen. Die ganz entschieden kurzflammigen Kohlen sind Sand- und Sinterkohlen, minder kurzflammig manche fettere, schon backende (halbfette), und

langflammig endlich können sowohl ausgesprochene Sand- und Sinterkohlen, als auch fette sein.

Eine auf beide Merkmale, Koksausbeute und Flammbarkeit basierte Einteilung der Steinkohlen hat *Gruner* gegeben, bei der gleichzeitig die Elementarzusammensetzung der Kohle und die Menge der erhaltenen Koks, sowie das spezif. Gewicht der Kohlen berücksichtigt sind.

Bezeichnung der Typen oder Klassen	Elementarzusammensetzung C%	H%	O%	Verhältnis O : H	Menge der bei Destillation erhaltenen Koks %	Beschaffenheit und Aussehen der Koks	Spezif. Gewicht der Kohlen
1) Trockne Steinkohlen mit langer Flamme	75—80	5,5 —4,5	19,5 —15	4—3	50—60	Pulverförmig oder höchstens zusammengefrittet.	1,25
2) Fette Steinkohlen mit langer Flamme oder Gaskohlen.	80—85	5,8—5	14,2 —10	3—2	60—68	Geschmolzen aber stark zerklüftet.	1,28 —1,3
3) Eigentliche fette Kohlen oder Schmiedekohlen	84—89	5,5—5	11— 5,5	2—1	68—74	Geschmolzen bis mittelmässig kompakt.	1,3
4) Fette Steinkohlen mit kurzer Flamme oder Gaskohlen	88—91	5,5 —4,5	6,5 —5,5	1	74—82	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	1,3 —1,35
5) Magere oder anthracitische Steinkohlen.	90—93	4,5—4	5,5—3	1	82—90	Gefrittet oder pulverförmig.	1,35 —1,4

(Als magere Kohlen bezeichnet man Kohlen, die wenig Gase geben und beim Erhitzen nicht schmelzen; als Fettkohlen, die beim Erhitzen viel kohlenstoffreiche Gase und flüssige Destillate liefern und schmelzen; als Flammkohlen solche, die zwar auch viel Gase, aber weniger kohlenstoffreiche liefern.)

Der absolute Wärmeeffekt der Steinkohlen schwankt natürlich mit der Zusammensetzung und beträgt durchschnittlich 6—7000 Kalorien, bei anthracitischen Kohlen steigt er auf 7500—8000 Kalorien.

Anschliessend an die Steinkohle sei hier noch der Anthracit erwähnt, den älteren Formationen entstammend (vgl. pag. 20), mit ca. 93 bis 95% Kohlenstoff, 2—4% Wasserstoff, 3% Sauerstoff (+ Stickstoff), der hauptsächlich in den vereinigten Staaten von Nordamerika in grosser Menge sich findet. Er ist tiefschwarz von muscheligem Bruche, lässt sich schwer entzünden und verbrennt mit rauchloser Flamme. Findet als Reduktionsmittel in Eisenhochöfen Verwendung, auch sonst in der Industrie und als Hausbrand.

Am andern Ende der Steinkohlen wäre die (auch unter dem Na-

men der Anthralignite vereinigte) Gruppe von Kohlenarten anzureihen, die zwar denselben Erdperioden angehören, wie die Steinkohle, also zu derselben im weiteren Sinne zu rechnen sind, aber in vielen Beziehungen sich den Braunkohlen nähern, z. B. die schottische Boghead- und Cannelkohle, die Pilsener Blattelkohle etc. (Ueber ihre Verwendung zur Leuchtgas- und Paraffingewinnung s. später!)

Alle Steinkohlen enthalten Gas mechanisch eingeschlossen; die frischgeförderten hauptsächlich Methan und Stickstoff, ersteres als Produkt der in der Steinkohle stets fortschreitenden Zersetzung, letzteren als Rest der aufgenommenen Luft. Bei gelagerten Kohlen tritt Methan zurück oder fehlt, während neben Stickstoff Aethylen (zuweilen auch homologe in geringer Menge), ferner Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff auftreten. 100 g Kohle enthalten durchschnittlich 30 bis 50 cc Gas, zuweilen steigt der Gehalt auf 200 cc und darüber.

Beim längeren Liegen an der Luft verwittert die Steinkohle allmählich unter Aufnahme von Sauerstoff. Es wird ein Teil des disponiblen Wasserstoffs oxydiert zu Wasser und Kohlensäure. Diese treten aus; ein Teil des Sauerstoffs bleibt verbunden in der Kohle zurück und verursacht Gewichtsvermehrung (bis zu 4 %). Diese Oxydationsprozesse verlaufen unter Wärmeentwicklung und bewirken zuweilen Selbstentzündung der Kohle. Auch die Oxydation des Schwefelkieses der Steinkohle beim Liegen an feuchter Luft ist als Ursache der Selbstentzündung angeführt worden; nach anderer Ansicht soll hiebei hauptsächlich durch die Volumvermehrung Zerklüftung der Kohle stattfinden und hiedurch dann die Sauerstoffabsorption erleichtert werden.

Kohlenziegel. Das bei der Kohlengewinnung abfallende Kohlenklein wird vielfach zur Erzielung besserer Verwendbarkeit zu Kohlenziegeln oder Briquettes geformt. Bei Braunkohlen wird das Klein in heissem Zustande nach vorgängiger Entfernung des grössten Teiles des Wassers ohne Bindemittel durch Maschinen unter hohem Druck gepresst und geformt. Bei Steinkohlenklein ist zu unterscheiden zwischen dem Klein von Backkohlen, das nach Aufbereitung (s. b. Koks) direkt verkokt werden kann, und dem Klein von mageren Steinkohlen und Anthracit, das sich nicht direkt verkoken lässt. Letzteres wird deshalb unter Zuhilfenahme von Bindemitteln zu Kohlenziegeln gepresst. Als Bindemittel hat sich — es sind eine ganze Reihe (Steinkohlentheer, hartes und weiches Steinkohlenpech, Asphalt, Cellulose, Stärkekleister, Melasse, Gallerte aus Moosen und Algen, Lehm, Gyps, Alaun, Cement, Kalk, Kochsalz, Wasserglas) vorgeschlagen — das harte Steinkohlenpech (von der Destillation des Steinkohlentheers)

am besten bewährt. Das Klein (Korngrösse bis 7 mm) wird mit dem zerkleinerten Pech — 4,5—7 Pech auf 100 Kohlenklein — gemengt, die Masse durch Erhitzen zum Erweichen gebracht und nun zu Ziegeln geformt.

Natürliche flüssige Brennstoffe. Von flüssigen, direkt von der Natur gelieferten Brennstoffen kommt nur die Naphta, das rohe Erdöl in Betracht, das später ausführlich zu besprechen sein wird. Es besteht im Durchschnitt aus

82—85% Kohlenstoff, 12—15% Wasserstoff, 0,8—5% Sauerstoff.

Man verwendet es selten als Brennstoff, besonders zur Heizung von Dampfkesseln; die Hauptmenge dient zur Gewinnung des Petroleums. Der absolute Wärmeeffekt schwankt zwischen 9600—10800 W.E.

Natürliche gasförmige Brennstoffe sind die in den Erdölbezirken (Pennsylvanien, Boston) aus Erdspalten und Bohrlöchern austretenden Gase. Das Gas von Pittsburgh (Pennsylvanien) besteht nach *Sadtler* aus

Kohlenoxyd	0— 0,35	Methan	75,44—89,65
Kohlensäure	0,26—0,66	Aethan	4,39—18,12
Aethylen	0—0,56	Wasserstoff	4,79—13,50.

Es wird in Bohrlöchern aufgefangen, in Eisenröhren (bis 70 Kilometer weit) fortgeleitet und dient zur Heizung von Dampfmaschinen, zur Herstellung von Flusseisen in Flammöfen.

Künstliche Brennstoffe. Von künstlichen Brennstoffen kommen für die Industrie sowohl feste, als flüssige und gasförmige in Betracht. Bei den festen haben wir zu erwähnen Holzkohle, Braunkohlen- und Steinkohlenkoks; von flüssigen werden Petroleum und Erdölrückstände verwendet; von gasförmigen sind zu besprechen Leuchtgas, Koksofengas; Generator- und Gichtgase; Wassergas.

Künstliche feste Brennstoffe. Holzkohle, Koks. Wird Holz bei Luftabschluss erhitzt, so findet Entgasung statt; es entweichen Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Methylalkohol, Essigsäure etc., wie später ausführlich besprochen werden soll, und es hinterbleibt als Rückstand dieser trockenen Destillation die Holzkohle mit einem durchschnittlichen Gehalt von

Kohlenstoff	85—90%	hygroskop. Wasser	2—10%
Wasserstoff	1— 2 „	Asche	2— 5 „
Sauerstoff	2— 4 „		

Es ist sonach aus dem Holz ein relativ höherwertiger, kohlenstoffreicherer Brennstoff entstanden. — Die Holzkohle hält absorbierte Gase mechanisch eingeschlossen, lufttrocken im Mittel etwa 1,8% Wasser-

stoff und 3,1 % Sauerstoff und Stickstoff; sie ist hygroskopisch und zieht beim Liegen an der Luft etwa 10 % Wasser an. Sie brennt, wenn gut ausgeglüht, ohne Rauch und ohne Flamme. Ihr absoluter Wärmeeffekt beträgt 6—7000 W.E. Sie ist ihres geringen Aschen- und Schwefelgehaltes wegen ein gesuchter Brennstoff für Operationen (z. B. in der Metallurgie), bei denen der zu erhitzende Körper mit dem Brennstoff in unmittelbarer Berührung sich findet; doch ist sie hier jetzt vielfach durch die Steinkohlenkoks verdrängt. Ihre Verwendung ist vielfach auch durch die Möglichkeit der Erzeugung hoher pyrometrischer Wärmeeffekte bedingt.

T o r f k o h l e, in ähnlicher Weise aus möglichst aschenarmem Torf dargestellt, findet nur zum Heizen von Pfannen und Kesseln Verwendung; sie ist zu leicht zerdrückbar und hat oft hohen Aschengehalt. — Von B r a u n k o h l e n k o k s kommen nur die bei der Gewinnung von Paraffin hinterbleibende sogenannten Grudekoks für den Hausbrand und für Erzeugung von Generatorgas einigermassen in Frage.

Die grösste Bedeutung haben die S t e i n k o h l e n k o k s oder K o k s kurzweg, deren Gewinnung später ausführlich erörtert werden soll. Koks werden durch „Verkokung" (trockene Destillation) der Steinkohlen teils als Hauptprodukt, zum geringeren Teile als Nebenprodukt bei der Leuchtgasdarstellung gewonnen; hiebei wird der Kohlenstoffgehalt gesteigert, so dass Koks bei Berücksichtigung des Aschengehaltes etwa zwischen 83—93 %, auf aschenfreie Substanz berechnet etwa 93—98 % Kohlenstoff (neben 0,27—2,2 % Wasserstoff und 1,7—6,2 % Sauerstoff) enthalten. Sie sind wenig hygroskopisch und ziehen höchstens 1—2 % Wasser an; beim Ablöschen nehmen sie zwar 10—20 % Wasser auf, doch trocknen sie an der Luft rasch wieder und halten höchstens 5—6 % Feuchtigkeit zurück. Koks sind schwer entzündlich, erfordern zum Brennen starken Luftzug und verbrennen ohne Flamme. Der absolute Wärmeeffekt beträgt 7—8000 W.E. Die Koks werden als Brennstoff verwendet, wo direkte Berührung mit den zu erhitzenden Körpern erforderlich ist; sie finden als Reduktionsmittel vielfach Verwendung; auch zu Hausbrand etc. sind sie, bei geeigneter Ofenkonstruktion, zu gebrauchen. Wichtig für ihre Verwendung zu metallurgischen Zwecken ist ihr geringer Schwefelgehalt; beim Verkoken der Steinkohle wird ein Teil des Schwefels entfernt, doch beträgt der Schwefelgehalt noch 0,8—2,5 %. Der Aschengehalt der Koks ist grösser, als der von Steinkohlen, beträgt 5—20 %; die besten Koks halten unter 10 % Asche.

Künstliche flüssige Brennstoffe. Hier sind zu erwähnen das

Petroleum und für die Technik besonders die Naphtarückstände; letztere hinterbleiben bei der Verarbeitung des rohen Erdöls bis zu 65 %. Sie werden besonders als Heizstoff bei der Destillation des Rohöls und zum Heizen von Dampfkesseln verwendet, lassen sich auch als Brennstoff bei metallurgischen Prozessen verwerten.

Künstliche gasförmige Brennstoffe sind Leuchtgas und Koksofengas, Generator- und Gichtgase, Wassergas. Die Vorteile der Heizung mit Gasen, wie sie sich etwa seit den 40er Jahren entwickelte und seit den 60er Jahren infolge der *Siemens*'schen Regenerativeinrichtungen zur Ausnützung der Wärme der abziehenden Verbrennungsgase allgemeiner einbürgerte, sind hauptsächlich folgende. Die Gasfeuerung ist zunächst zur Erzielung hoher Temperaturen geeignet, weil die Gase bei ihrer Verbrennung sich innig mit der die Verbrennung unterhaltenden Luft mischen, also keinen erheblichen Luftüberschuss, nur das 1,1—1,3fache etwa an Luft, bedürfen. Es verteilt sich die erzielte Wärme sonach auf eine geringe Menge gasförmiger Verbrennungsprodukte (und Stickstoff), d. h. die Temperatur wird hoch. Ferner lässt sich die Hitze der Verbrennungsprodukte, die „Abhitze", leicht zum Vorwärmen der Verbrennungsluft und der zu verbrennenden Gase benutzen (mittelst der später zu besprechenden Regenerativeinrichtungen). Das Arbeiten mit Gasfeuerung ist ein reinliches, da die Flamme frei ist von Flugasche und Russ, so dass sie auch mit Glas etc. in direkte Berührung kommen darf.

Ein weiterer Vorteil der Gasfeuerung liegt darin, dass auch pulverförmige oder sonst geringwertige feste Brennmaterialien sich noch mit Vorteil zur Herstellung von Verbrennungsgasen verwerten lassen; auch Brennstoffe mit hohem Wassergehalt sind zu verwenden, da es möglich ist, den Wasserdampf aus den Gasen vor der Verbrennung auszuscheiden.

Die wegen der erforderlichen Anlagen für kleinere Betriebe kostspielige Gasfeuerung ist hauptsächlich für grössere Betriebe geeignet; sie wird, gewöhnlich in Verbindung mit Regenerativeinrichtungen (zur Wiedergewinnung der Abhitze) in der Glasindustrie fast ausschliesslich, in der Leuchtgasfabrikation, in der Keramik, in der Metallurgie u. s. w. verwendet.

Verkohlungsgase. Leuchtgas wird im Kleinbetrieb zum Heizen, sowie zum Betriebe der Gasmotoren angewendet; von den „Verkohlungsgasen", die bei Verkohlung (trockner Destillation) von Holz, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen entstehen, finden die meisten wohl nur in den betreffenden Betrieben selbst zum Heizen Ver-

wendung. In ausgedehnterem Masse werden hier nur die bei der Verkokung der Steinkohlen entstehenden Gase benutzt. Diese Gase, dem Leuchtgase in der Zusammensetzung ähnlich, enthalten, da die zur Koksbereitung benutzte Steinkohle ärmer an Wasserstoff ist, als die Gaskohle, geringere Mengen an Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff, dagegen grössere Mengen an Kohlenoxyd; ihr absoluter und pyrometrischer Wärmeeffekt ist daher geringer, als bei Leuchtgas.

Generatorgase. Generatorgas, durch unvollständige Verbrennung von Brennstoffen hergestellt, enthält als wichtigsten brennbaren Bestandteil Kohlenoxyd; es wird sowohl in besonderen Oefen, „Generatoren", hergestellt, als auch bei metallurgischen Prozessen, z. B. beim Hochofenbetrieb, als sog. Gichtgas als Nebenprodukt gewonnen.

Generatorgas wird sowohl aus verkohltem, entgastem als aus unverkohltem, rohem Brennstoff hergestellt, indem die zu vergasenden Brennstoffe in einem Generator, einem schachtförmigen Raume, durch Luft unvollständig verbrannt werden.

Je nach der Zusammensetzung des zur Erzeugung der Gase angewandten festen Brennstoffes ist nun auch die Zusammensetzung der Gase verschieden. Werden bereits verkohlte, entgaste Brennstoffe benutzt, so haben wir in dem Generatorgase wesentlich nur die Produkte der unvollständigen Verbrennung, d. h. Kohlenoxyd und den restierenden Stickstoff. Die durchschnittliche Zusammensetzung solcher Gase ist nach *Schnabel (Allgemeine Hüttenkunde)*:

	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff
Volumprozente:	64	1	33	2
Gewichtsprozente:	64,5	1,5	33,8	0,2

und es handelt sich bei Herstellung derselben nur darum, eine möglichst unterdrückte Verbrennung durchzuführen, d. h. möglichst viel Kohlenoxyd zu erhalten neben wenig Kohlensäure. Denn, wie wir früher gesehen haben, werden bei Verbrennung von

1 kg C zu CO^2 erhalten 8083 Kal.
1 kg C zu CO „ 2417 Kal.

Die einem kg C entsprechende Menge von CO (= 2,33 kg) vermag also nach dem thermochemischen Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen bei der späteren Verbrennung zu CO^2 noch 8083 — 2417 = 5666 Kal. zu liefern; sie bildet neben der geringen Menge Wasserstoff den wichtigen Bestandteil des Gases, während Kohlensäure und Stickstoff nur schädlich (durch Wärmeentziehung) wirken. Um nun möglichst kohlenoxydreiches Gas zu erhalten, ist es notwendig, dass der Kohlenstoff (Brennstoff) dem Sauerstoff der Luft möglichst viel Angriffspunkte, möglichst grosse Oberfläche darbietet, und dass die bei

der Verbrennung eines Teiles doch sich bildende Kohlensäure beim Durchstreichen der glühenden Kohlenschicht wieder zu Kohlenoxyd reduziert wird. Es sind also poröse Brennstoffe zu wählen und ist für richtige Regelung des Luftzutrittes und für entsprechend hohe Schüttung des zu vergasenden Materiales zu sorgen. Solches, aus Koks hergestelltes Generatorgas findet z. B. vielfach bei der Leuchtgasfabrikation Verwendung, wo ein Teil der „Retortenkoks", der Destillationsrückstände, zur Erzeugung der zu Gasdestillation erforderlichen Wärme vergast wird.

Werden rohe, unverkohlte Brennstoffe vergast, so findet zweierlei statt, zunächst „Entgasung" (Verkohlung) des ursprünglichen Materials und dann „Vergasung" der Koks. Bei der Entgasung entweichen Verkohlungsgase (s. p. 27) und es hinterbleiben Koks, die dann bei der Vergasung durch unvollkommene Verbrennung in Generatorgas obiger Art verwandelt werden. Die Entgasung findet entweder im Generatorschacht selbst statt, indem durch die von dem verbrennenden Material stammende Hitze aus dem frischen Material Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff (neben Wasser) ausgetrieben werden, oder es werden die Brennstoffe zunächst in besonderen von aussen erhitzten Räumen des Generators verkohlt und dann erst in andern Räumen durch Verbrennung vergast. In beiden Fällen mischen sich die Verkohlungsgase mit den Verbrennungsgasen und bilden das Generatorgas, dessen durchschnittliche Zusammensetzung nach *Schnabel* die folgende ist:

	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Kohlenwasserstoff
Volumprozente:	64	4	24	6	2
Gewichtsprozente:	64,5	6,5	25	2,5	0,5.

Die Entgasung, wenn sie im gleichen Raume mit der Vergasung bewirkt wird, erfolgt, wie erwähnt, auf Kosten der bei der Vergasung entwickelten Wärme; hiedurch wird die nur bei höherer Temperatur erfolgende Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd beeinträchtigt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes lässt man den Generator möglichst heiss gehen. Bei heissem Gange und thunlichster Kürzung des zur Verbrennungsstelle führenden Gaskanales, wenn sich z. B. der Generator dicht neben dem Ofen befindet, wird die im Generator selbst schon entwickelte Wärme möglichst vollständig, ohne Verlust durch Abkühlung in längerer Leitung, in den Ofen eingeführt und dort mit ausgenutzt. Umgekehrt lässt man, wo lange Kanäle nicht zu vermeiden sind, den Generator möglichst kalt gehen, um Verluste durch Abkühlung möglichst hintanzuhalten. Je niedriger die Temperatur der in

die Kanäle eintretenden Gase, desto geringer der Wärmeverlust. Diesen kalten Gang erreicht man durch Vergasen unverkohlter Brennmaterialien, wo dann die bei der Verbrennung entstehende Wärme bei der Entgasung verwertet wird. Ein andres Mittel ist das Einführen von Wasserdampf in den Generator durch Anbringen von Wassergefässen unter dem Roste. Das verdampfende Wasser wird mit der glühenden Kohle sich unter Wärmebindung zu Wassergas, d. h. zu Wasserstoff und Kohlenoxyd umsetzen:

$$C + H^2O = CO + H^2$$

und dann die Wärme später bei Verbrennung dieses Wassergases wiedergewonnen werden. Oder es wird Kohlensäure (bei der Verwendung des Heizgases entstandenes Verbrennungsgas) in den Generator geleitet; es entsteht nach der Gleichung

$$CO^2 + C = 2\,CO$$

Kohlenoxyd, d. h. es wird Generatorgas wiedergewonnen. In diesen Fällen wird die Wärme, die bei der Abkühlung in den langen Kanälen verloren gehen würde, in haltbare chemische Energie zurückverwandelt *(Naumann)*. — Bei Abkühlung der Generatorgase auf Lufttemperatur wird der Teer abgeschieden, der sonst bei Regenerativheizung durch Kohlenausscheidung die Kanäle des Regenerators verstopfen würde; auch Wasserdampf lässt sich (unter Umständen mit Vorteil) ausscheiden.

Die Gewinnung der Generatorgase erfolgt in den sog. Generatoren, von denen einräumige und mehrräumige zu unterscheiden sind. Bei den einräumigen wird die Entgasung und Vergasung gleichzeitig durchgeführt, bei den mehrräumigen sind diese beiden Operationen getrennt.

Die einräumigen Generatoren sind schachtförmige, von Mauerwerk umgebene Räume mit Oeffnungen zu Einführen der Brennstoffe, zur Entfernung der Asche, zur Zuführung der zu Vergasung erforderlichen Luft und zur Abführung der fertigen Gase; ausserdem sind Oeffnungen vorhanden zum Beobachten der Vorgänge im Innern, sowie zur Bearbeitung des Brennstoffes. Bei pulverförmigen Brennstoffen sind die Generatoren mit eignem Gebläse verbunden, sonst wird der Luftzug in gewohnter Weise durch die Esse bewirkt. Die Brennstoffe ruhen entweder ganz auf einem Rost (Treppenrost oder geneigtem Planrost) oder sie liegen teils auf dem Rost, teils auf der geneigten Seitenwand oder gauz auf der Sohle des Generators.

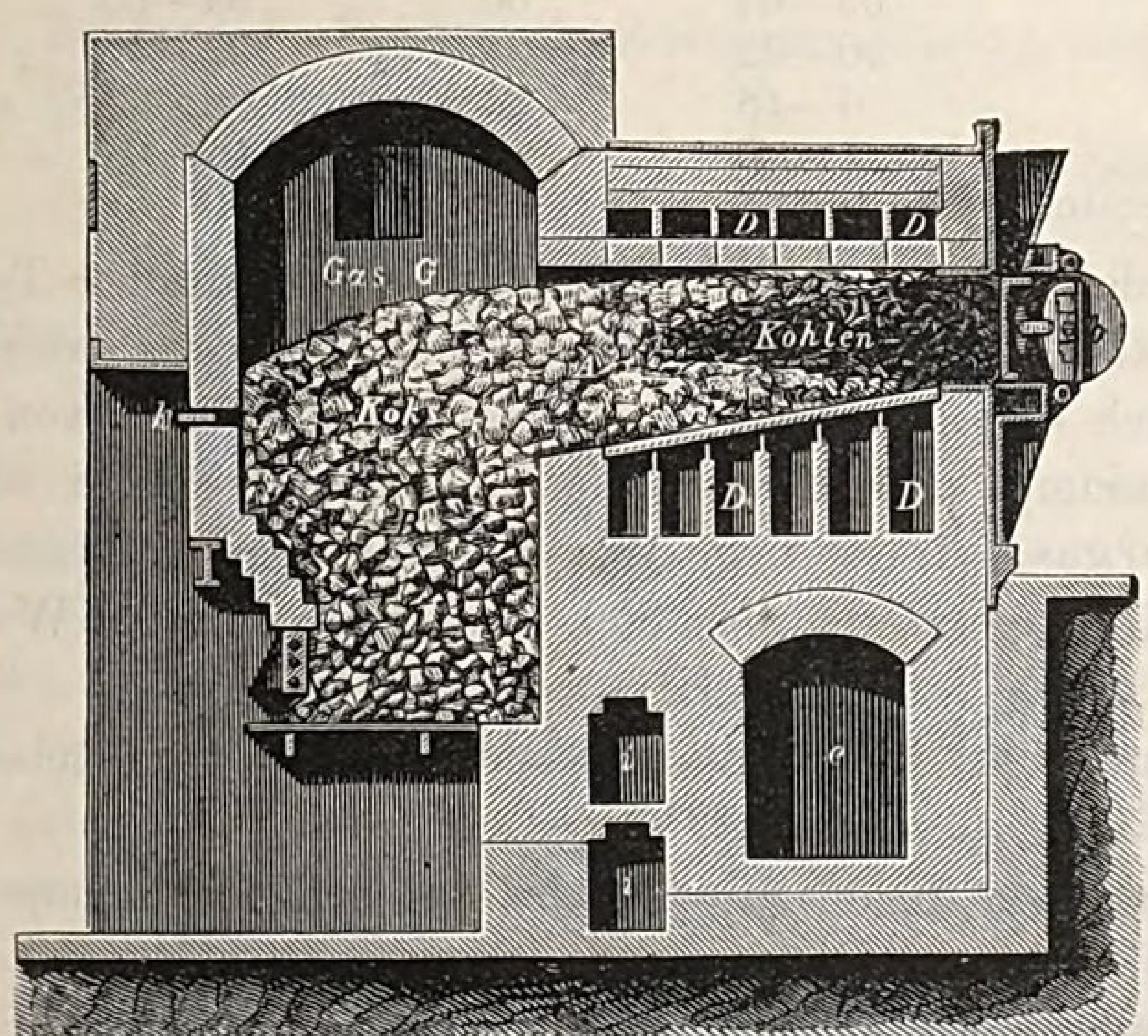
Bei heissem Gang stehen die Generatoren direkt an den Oefen, in denen die Verbrennung der Generatorgase erfolgen soll, damit die Wärme der Generatorgase möglichst ausgenutzt wird; bei kaltem Gange stehen

die Generatoren entfernt vom Ofen. Es sind in diesem Falle gewöhnlich mehrere zu einem Block mit gemeinschaftlicher Leitung vereinigt; die einzelnen Generatoren werden zu verschiedenen Zeiten frisch beschickt und so durch Ausgleichung Gase von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Von isoliert stehenden Generatoren sei der *Siemens*'sche erwähnt, von sonstigen einräumigen Generatoren seien angeführt die von *Müller*, *Boëtius*, *Bicheroux* etc.

Als mehrräumiger Generator sei der in der Praxis übliche *Gröbe-Lürmann*'sche Generator angeführt, ein in unmittelbarer Nähe des zu erhitzenden Ofens stehender Generator; die aus letzterem abziehenden Verbrennungsgase werden um den Entgasungsraum des Generators geleitet und ihre Wärme zur Entgasung der in demselben befindlichen Kohlen verwendet. In Fig. 2 (nach *Schnabel, allg. Hütten-*

Fig. 2.



kunde) ist A der retortenartige, sich nach dem Vergasungsraum hin erweiternde Entgasungsraum, B der für eine Anzahl von Entgasungsräumen gemeinschaftliche Vergasungsraum. Die Steinkohlen werden durch die mechanische Beschickungsvorrichtung b kontinuierlich in den Entgasungsraum eingeführt und gelangen nach Entgasung (als Koks) in den unten durch Rost abgeschlossenen Vergasungsraum. Die zur Vergasung erforderliche Luft tritt durch die Spalten des Rostes ein. Die im Entgasungsraum entweichenden Gase treten in den Vergasungs-

raum, mischen sich mit den dort gebildeten Gasen und ziehen gemeinschaftlich durch die Oeffnung oben in der Nähe des Gewölbes nach dem Ofen, dessen Abhitze den Entgasungsraum heizt. D sind die den Entgasungsraum umgebenden Heizkanäle; e ist ein Kanal zur Aufnahme derjenigen Gase, welche bei starker Gasentwicklung nicht von den Heizkanälen aufgenommen werden können; ii sind Kanäle zur Vorwärmung der Verbrennungsluft für die Gase.

Gichtgase. Den Generatorgasen nahe stehen die Gichtgase, die aus der oberen Oeffnung der Schachtöfen, der sog. Gicht, austretenden Gasgemenge. Sie enthalten besonders bei den Roheisenhochöfen so grosse Mengen an Kohlenoxyd, dass sie als Brennstoff, z. B. zum Erhitzen des für die Hochöfen erforderlichen Gebläsewindes, zum Heizen von Dampfkesseln u. s. w. Verwendung finden.

Schnabel giebt als durchschnittliche Zusammensetzung des Gichtgases

	Volumprozente	Durchschnitt	Gewichtsprozente	Durchschnitt
N:	55—65	60	54—60	58
CO:	20—32	24	22—30	24
CO^2:	6—18	12	8—23	17
H:	1— 6	2	0,0—0,4	0,2
Kohlenwasserstoffe:	0— 6	2	0—3	0,8.

Ausserdem sind noch Wasserdampf, pulverförmige Teile der Beschickung (Gichtstaub), Metalldämpfe und Cyangas vorhanden. Sie werden durch die sog. Gasfänge abgefangen und dann von Staubteilen und Wasserdampf befreit, wodurch ihr Heizwert erhöht wird.

Wassergas. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht bei Temperaturen über 800° Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$C + H^2O = CO + H^2,$$

während unter 600° Kohlensäure und Wasserstoff gebildet werden:

$$C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2.$$

Nach ersterer Reaktion wird im grossen (bei Temperaturen von 1000—1200) das sog. Wassergas hergestellt, das mit Vorteil zur Erzielung sehr hoher Temperaturen, z. B. zur Gewinnung von Flusseisen nach dem Siemens-Martin-Verfahren verwendet wird. Seit Mitte der 70er Jahre durch *Lowe* in die Praxis eingeführt, diente es zunächst, obgleich nicht selbst leuchtend, nach Karburierung (mit Erdölrückständen) in Amerika zu Beleuchtungszwecken.

Die Bildung des Wassergases ist endothermisch, d. h. sie erfordert Zufuhr von Wärme:

$$H^2O \text{ (flüssig)} + C = CO + H^2 \ldots - 38\,770 \text{ Kal.},$$

kann deshalb nur so durchgeführt werden, dass abwechselnd Wasser-

gas und Generatorgas dargestellt wird. Die Bildung des letzteren ist exothermisch, d. h. sie macht Wärme frei:

$$\underbrace{C + O + 53{,}6 \text{ Gew.T. Stickstoff}}_{\text{Luft}} = \underbrace{CO + 53{,}6 \text{ Gew.T. Stickstoff}}_{\text{Generatorgas}} \;.\;.\;.\;.\; + 29\,600 \text{ Kal.}$$

(Naumann). Man erzeugt die zur Zerlegung des Wassers durch Kohle nötige Wärme durch Verbrennung eines Teiles der zu vergasenden Kohle mit Hilfe von Luft. Das hiebei gebildete Generatorgas wird ebenfalls als Brennstoff (für niedrere Temperaturen) verwendet.

Theoretisch wäre die Zusammensetzung des Wassergases:

	Volumproz.	Gewichtsproz.
H	50	6,66
CO	50	93,33.

Es enthält aber stets ausser Kohlensäure Stickstoff (und Methan) beigemengt. So fand *F. Fischer* die Zusammensetzung eines aus Koks dargestellten Wassergases zu

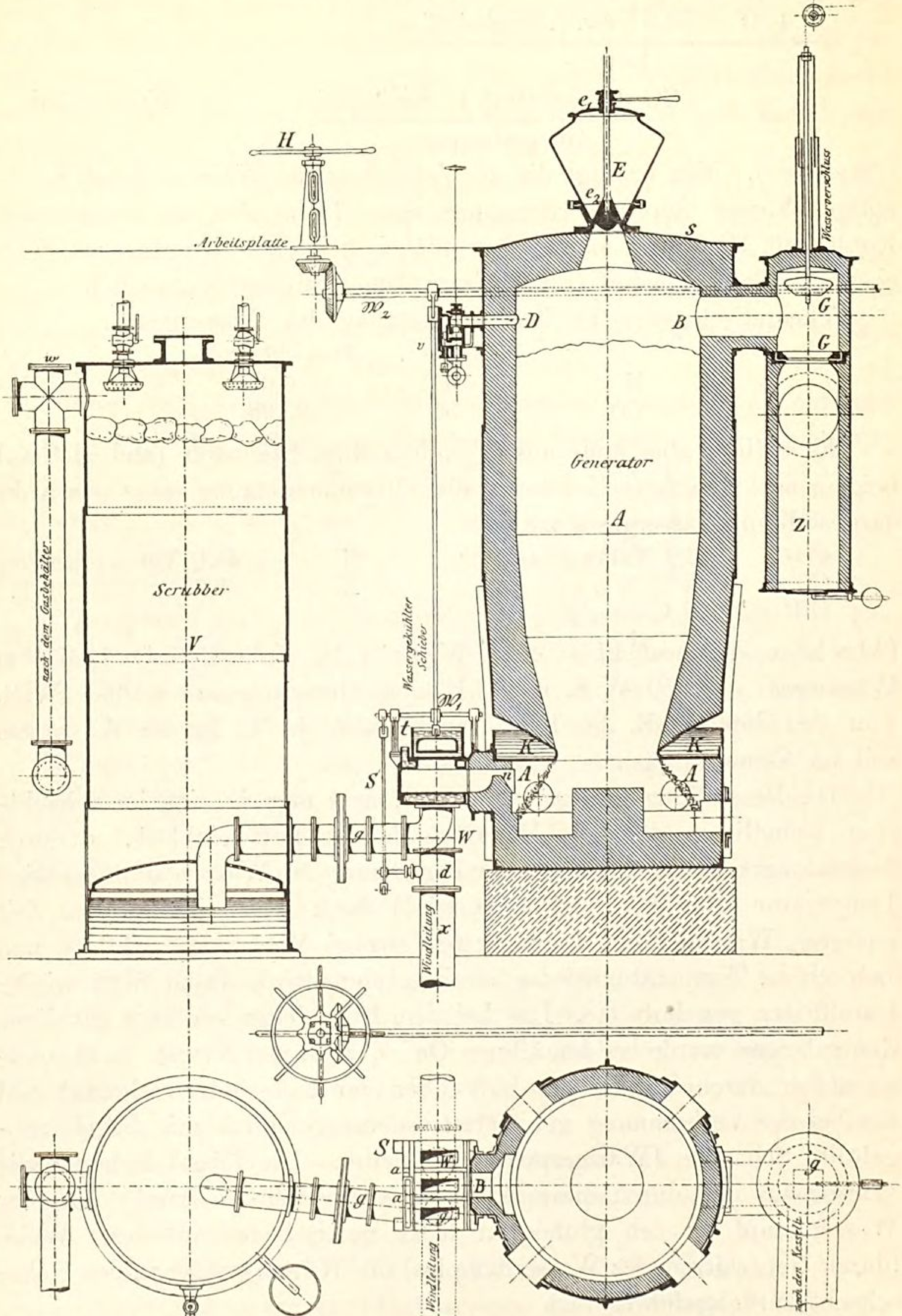
CO^2	3,9 Volumprozent	H	48,6 Volumprozent
CO	44 „	N	3,7 „ .
CH^4	0,4 „		

(Absoluter Wärmeeffekt = 2630 W.E.; 1 kg Koks lieferte 1,13 cbm Wassergas = 2970 W.E. und 3,13 cbm Generatorgas = 2970 W.E. Von den 7000 W.E. der Koks fanden sich je 42 % im Wassergas und im Generatorgas).

Die Herstellung erfolgt in der Art, dass man in eine im Schachtofen befindliche glühende Kokssäule zuerst Luft einbläst, wodurch Generatorgas gebildet und die zur Zersetzung des Wasserdampfes nötige Temperatur (über 800 °) erhalten wird; dann wird eine kürzere Zeit hindurch Wasserdampf durchgeleitet, wobei Wassergas gebildet und dadurch die Temperatur wieder herabgestimmt wird. Dann folgt wieder Durchleiten von Luft etc. Das bei dem Durchleiten von Luft erhaltene Generatorgas wurde bei den älteren Oefen, z. B. von *Strong*, im Generator selber durch Zufuhr von Luft über der Kokssäule verbrannt und das bei der Verbrennung gebildete Gasgemenge durch mit Ziegeln ausgefüllte Schachte (Wärmespeicher) geleitet. Die Ziegel nahmen die Wärme auf und durch diese Wärmespeicher hindurch wurde dann der Wasserdampf zu den glühenden Koks geleitet und in dieser Weise (durch Ueberhitzen des Wasserdampfes) die Wärme wieder in den Koksschacht zurückgeführt.

Bei den neuern Wassergaserzeugern wird das Generatorgas nicht mehr verbrannt, sondern für sich abgeleitet und zum Heizen von Dampf-

Fig. 3. Fig. 4.


H
Arbeitsplatte
Scrubber
V
nach dem Gasbehälter
Wassergekühlter Schieber
Windleitung
Generator
A
B
D
E
S
G
K
W
Z
Wasserverschluss

kesseln etc. verwendet. Ein derartiger Gaserzeuger, wie er in Essen (bei *Schulz* und *Knaudt*) und in Wittkowitz in Betrieb sich befindet, ist in Abb. 3 und 4 (nach *Schnabel, allg. Hüttenkunde*) wiedergegeben.

A ist der Generator, bei K auf einem durch Wasser gekühlten Ring aufsitzend; an diesem Ringe setzt sich die Schlacke an und wird von Zeit zu Zeit nach Unterbrechung des Betriebes in erstarrtem Zustande entfernt. Die Luft wird durch Rohr x zugeführt und tritt bei n (unter dem Ring) in den Generator. Das Generatorgas tritt bei B in das durch Ventil G verschliessbare Rohr Z, von wo es an den Verbrauchsort geht. Der Wasserdampf tritt durch D ein und geht von oben nach unten durch die Kokssäule. Das Wassergas geht unten bei n durch Rohr g in den mit Koks gefüllten Scrubber (Waschthurm), wo es durch herabrieselndes Wasser gewaschen wird, und gelangt durch w in den Gasometer. E ist die Aufgabevorrichtung für die Koks, v ein Schieberventil zur Regelung des Dampfeintrittes. Der Windkanal wird durch einen mit Wasser gekühlten Schieber abgesperrt, sobald der Gaskanal zur Ausströmung des Wassergases geöffnet ist (und umgekehrt). In dem Windleitungsrohr ist eine Drosselklappe d angebracht; sie wird (zur Verhütung von Explosionen) geschlossen, sobald der Schieber den Ausströmungskanal für Wassergas öffnet. Durch die Wellen $\mathfrak{W}_1$ und $\mathfrak{W}_2$, resp. das Handrad H werden alle Umstellungen gleichzeitig vorgenommen.

Die Erzeugung von Generatorgas (das Heissmachen, Heissblasen) dauert immer 11 Minuten, die Erzeugung von Wassergas (das Gasmachen, Kaltblasen) dann 4 Minuten. Man wendet bis jetzt immer Koks zur Beschickung an. — Für grössere Anlagen werden 2 Generatoren mit einem Scrubber für das Wassergas und einem Waschturm (Staubsammler) für das Generatorgas verbunden.

Mischgase. Bereits früher ist gemischter Heizgase gedacht worden, als die unter Umständen vorteilhafte Ueberführung des heissen Ganges eines Generators in den kalten Gang besprochen wurde. Es wurde dort erwähnt, dass man in die Generatoren Kohlensäure (CO^2-haltige Verbrennungsgase) oder Wasserdampf einleiten resp. feuchtes Brennmaterial benutzen und so die bei der Bildung der Generatorgase frei werdende, bei langer Leitung der Gase verloren gehende Wärme in haltbare chemische Energie zurückverwandeln kann, die dann bei Verbrennung der Mischgase wieder in Wärme umgesetzt wird (pag. 30). *Naumann* giebt für diese Vorgänge die Gleichungen:

I. $\underbrace{C + O + 53{,}6 \text{ Gew.T. Stickstoff}}_{\text{Luft}}$

$= \underbrace{CO + 53{,}6 \text{ Gew.T. Stickstoff}}_{\text{Generatorgas}}$ + 29 690 Cal.

II. H^2O (flüssig) $+ C = \underbrace{H^2 + CO}_{\text{Wassergas}}$ — 38 770 Cal.

III. H^2O (gasförmig von 15°) $+ C = \underbrace{H^2 + CO}_{\text{Wassergas}}$. . — 27 970 Cal.

IV. $CO^2 + C = 2\,CO$ — 38 270 Cal.

Bei der Einleitung von Wasserdampf in den Generator und bei Verwendung feuchten Brennmaterials, bei der Darstellung von „Wassergeneratorgas" wird die nach Gleichung I. bei der exothermisch verlaufenden Bildung des Generatorgases frei werdende Wärme zur Realisierung der endothermisch verlaufenden Gleichung III., resp. II. benutzt. Beim Einleiten von Kohlensäure dient die nach I. enthaltene Wärme zur Ermöglichung der endothermisch verlaufenden Gleichung IV., zur Darstellung von „Kohlendioxydgeneratorgas".

Als technisch verwendetes Wassergeneratorgas ist schon seit den 80er Jahren das *Dowson*'gas in England zu Heiz- und Schmelzzwecken in Verwendung. Es wird hergestellt dadurch, dass Luft und Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet werden und hat nach *Dowson* (I), bezw. *Schilling* (II) folgende Zusammensetzung (in Volumprozenten):

	I.	II.
Wasserstoff:	18,73	17
Kohlenoxyd:	25,07	23
Methan:	0,31	2
Aethylen.	0,31	—
Kohlensäure:	6,57	6
Stickstoff:	48,98	52
Sauerstoff:	0,03	—
	100,00	100.

Nach *Bunte* können in einem mit Koks betriebenen Generator auf je 1 kg Kohlenstoff bis 0,75 kg Wasserdampf zugeführt werden, ohne dass die Temperatur unter die für die Gasbildung erforderliche Temperatur sinkt.

Kohlenstofffreie Heizstoffe. Ehe wir zur Besprechung der Heizung, der praktischen Ausführung der Verbrennung der besprochenen Brennstoffe übergehen, sei noch einiger kohlenstofffreier Heizstoffe gedacht. Hier wäre zusammenzustellen die Verwendung der Lösch-

wärme des Aetzkalkes und der Verbindungswärme des Aetznatrons mit Wasser. Erstere wird z. B. verwendet beim *Scheibler-Seyferth*'schen Elutionsverfahren zur Gewinnung von Zucker aus Melasse. Melasse wird mit Kalkpulver gemischt, das Gemisch erhitzt sich über 100°, der Kalk löscht sich und bildet mit dem Zucker Tricalciumsaccharat, wobei das vorhandene Wasser auf Kosten der Löschwärme des Kalkes verdampft und eine bimssteinartige Masse zurückbleibt, die dann mit Alkohol ausgelaugt wird. Die Verbindungswärme von Aetznatron und Wasser wird (oder wurde) bei der *Honigmann*'schen Natronlokomotive ausgenutzt. Leitet man Wasserdampf in eine konz. Aetznatronlösung, so wird derselbe, selbst bei Temperaturen über 150°, vollkommen und rasch zu Wasser verdichtet, die dabei frei werdende Wärme erhitzt die Natronlauge und kann zur Heizung eines den Laugenbehälter umgebenden Dampfkessels benutzt werden. Der aus der Lokomotive abziehende verbrauchte Dampf gelangt in die Natronlauge zurück etc. Dies geht solange, bis die Natronlauge zu verdünnt und unwirksam geworden; dann muss sie abgelassen und eingedampft, der Kessel aber mit frischer konzentrierter Lösung gefüllt werden.

In beiden Fällen ist zu beachten, dass ursprünglich der Kalk dargestellt wurde durch Erhitzen von Kalkstein mit Kohle, dass die verdünnte Natronlauge durch Aufwendung von kohlehaltigem Brennmaterial wieder konzentriert werden muss, dass also schliesslich doch kohlehaltiger Brennstoff die Wärme liefert. Es wurde in beiden Fällen (beim Kaustischbrennen des Kalkes und bei der Konzentration der Natronlauge) Wärme in haltbare chemische Energie umgesetzt, die nun beim Zusammenkommen von Kalk und konzentrierter Natronlauge mit Wasser wieder in Wärme zurückverwandelt wird.

Weiter sei angeführt, dass Mangan, Silicium und Phosphor beim *Bessemer*-Prozess als Wärmequellen eine grosse Rolle spielen; sie verbrennen beim Einblasen von Wind in die Birne unter grosser Wärmeentwicklung und halten das Eisen im Schmelzen. Auch hier ist das Mangan-, Silicium- und Phosphoreisen bei der Reduktion das Eisen aus den Oxyden durch Erhitzen mit kohlehaltigen Materialien erhalten, also Wärme in chemische Energie umgesetzt worden, die jetzt wieder in Wärme zurückverwandelt wird.

Anders liegt die Sache dagegen beim Schwefel. In Sicilien liefert beim Ausschmelzen des Schwefels aus den Gesteinen dieser selbst die nötige Wärme (als Verbrennungswärme eines Teiles des Gesamtschwefels). Hier sind kohlehaltige Materialien überhaupt nicht im Spiel gewesen. Ebenso spielt die Verbrennungswärme des Schwefels bei der

Unterhaltung des Röstprozesses, bei der Gewinnung der schwefligen Säure eine wichtige Rolle.

Ebenso könnte mit der Zeit der auf elektrolytischem Wege hergestellte Wasserstoff als Heizmaterial eine Rolle spielen.

Heizung.

Allgemeines. Nachdem wir im Vorhergehenden die einzelnen natürlichen und künstlichen Brennstoffe der Reihe nach besprochen haben, erübrigt uns noch zu erörtern, in welcher Weise dieselben in der Praxis verbrannt werden, wie mit ihnen geheizt wird. Dass in Bezug auf die richtige Ausführung dieser Verbrennungen, auf möglichste Ausnützung der Brennstoffe viel gesündigt wird, aus Unkenntnis und Nachlässigkeit, ist schon vielfach betont worden. Ich führe hier nur an die Worte *F. Fischer's (Feuerungsanlagen für häusliche und gewerbliche Zwecke)*: Deutschland gebraucht jährlich fast 60 Millionen Tonnen Steinkohlen; nimmt man dazu die grossen Mengen Braunkohlen, Torf und Holz, ihrem Brennwerte nach in Kohle umgerechnet, so werden allein in Deutschland jährlich über 70 Millionen Tonnen Kohlen verbrannt. Bis jetzt werden dieselben in unseren Feuerungsanlagen meist sehr unvollständig ausgenützt; entweichen doch, wie Verf. zeigte, bei Dampfkesselfeuerungen oft 30—60 %, bei Stubenöfen oft 80 % des Gesamtbrennwertes in den Schornstein, während dieser Verlust an der Hand entsprechender Gasuntersuchungen auf 10—15 % ermässigt werden kann. „Durch Besserung der Feuerungsanlagen und deren Wartung könnten daher in Deutschland jährlich etwa 50 Millionen Mark für Brennstoffe erspart werden."

Es seien hier zunächst im Anschlusse an die Einteilung in feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe die hauptsächlichsten einschlägigen Feuerungsanlagen besprochen; dann soll über die so sehr nötige Kontrolle der Feuerung abgehandelt werden.

Vorher sei noch kurz an das bereits früher Erörterte erinnert, dass die Brennstoffe theoretisch am besten ausgenutzt werden, wenn aller Kohlenstoff zu Kohlensäure, aller Wasserstoff zu Wasser verbrannt wird. Bei direkter Verbrennung der festen Brennstoffe sucht man dies direkt zu erreichen, in andern Fällen, bei vorheriger Vergasung z. B., auf Umwegen, was unter Umständen vorteilhafter sein kann. Es gilt hier der bekannte Satz der Thermochemie: „die einem chemischen Vorgange entsprechende Wärmeentwicklung ist stets dieselbe, ob der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen, beliebig getrennten Abteilungen

verläuft." Bei der Generatorgasfeuerung führen wir den Kohlenstoff zuerst in Kohlenoxyd über und verbrennen dieses nachträglich zu Kohlensäure; bei der Wassergasheizung stellen wir zuerst endothermisch, d. h. unter Zufuhr von Wärme, Wassergas her, welches wir dann exothermisch, d. h. unter Freimachung von Wärme zu Kohlensäure und Wasser verbrennen; wir verwandeln hier die zugeführte Wärme in haltbare chemische Energie zurück, die wir dann wieder in Wärme überführen. Die schliessliche arithmetische Summe der verschiedenen Wärmetönungen ist stets die gleiche.

Heizung mit festen Brennstoffen. Die Einrichtungen zur Verbrennung der festen Brennstoffe, die Oefen, sind verschieden nach der Art und Weise, wie die Wärme auf die zu erhitzenden Stoffe übertragen wird. Wir haben einerseits Oefen, in denen die Brennstoffe von den zu erhitzenden Körpern räumlich getrennt sind, andererseits solche, in denen Brennstoffe und zu erhitzende Körper im gleichen Raume sich befinden.

Bei letzteren haben wir Oefen, bei denen Brennstoff und zu erhitzender Körper auch zeitlich nicht getrennt sind, d. h. gleichzeitig sich im gleichen Raume befinden, so dass sie sich gegenseitig berühren: Schachtöfen, Herdöfen etc. Hier findet direkteste Wärmeübertragung statt, aber diese unmittelbare Berührung ist wegen der Verunreinigung der zu erhitzenden Körper durch Körperbestandteile nicht immer zulässig. Der Brennstoff hat gewöhnlich gleichzeitig den Zweck chemisch Reduktion zu bewirken. Bei einer andern Unterabteilung, den Bäckerofen, wird zunächst der Brennstoff in einem gewölbten Raume verbrannt, gibt seine Wärme an die Ofenwandungen ab und nach beendigter Verbrennung wird der zu erhitzende Körper in den Ofen gebracht und durch die glühenden Wände erhitzt.

Bei ersteren Oefen, bei denen Brennstoff und zu erhitzender Körper räumlich getrennt sind, haben wir Flammöfen und Gefässöfen zu unterscheiden. Bei den Flammöfen wird auf einem Roste der Brennstoff verbrannt und die Feuergase ziehen dann über die Feuerbrücke durch den Erhitzungsraum in die Esse. Auch hier, wo die Feuergase mit dem zu erhitzenden Körper in Berührung kommen, ist chemische und verunreinigende Einwirkung der Feuergase nicht ausgeschlossen. Bei den Gefässöfen (Retortenöfen, Muffelöfen, Pfannen- und Kesselfeuerungen etc.) ist der Erhitzungsraum auch gegen die Feuergase abgeschlossen, so dass diese nur von aussen an die Retorte etc. gelangen und der im Innern befindliche Inhalt gar nicht mit denselben in Berührung kommt. Die

Erhitzung erfolgt in diesem Falle nur durch die Gefässwandung hindurch.

Bei den Schachtöfen etc. und Bäckeröfen ist eine besondere getrennte Feuerungsanlage nicht erforderlich, dagegen ist sie erforderlich bei den Flammöfen und Gefässöfen.

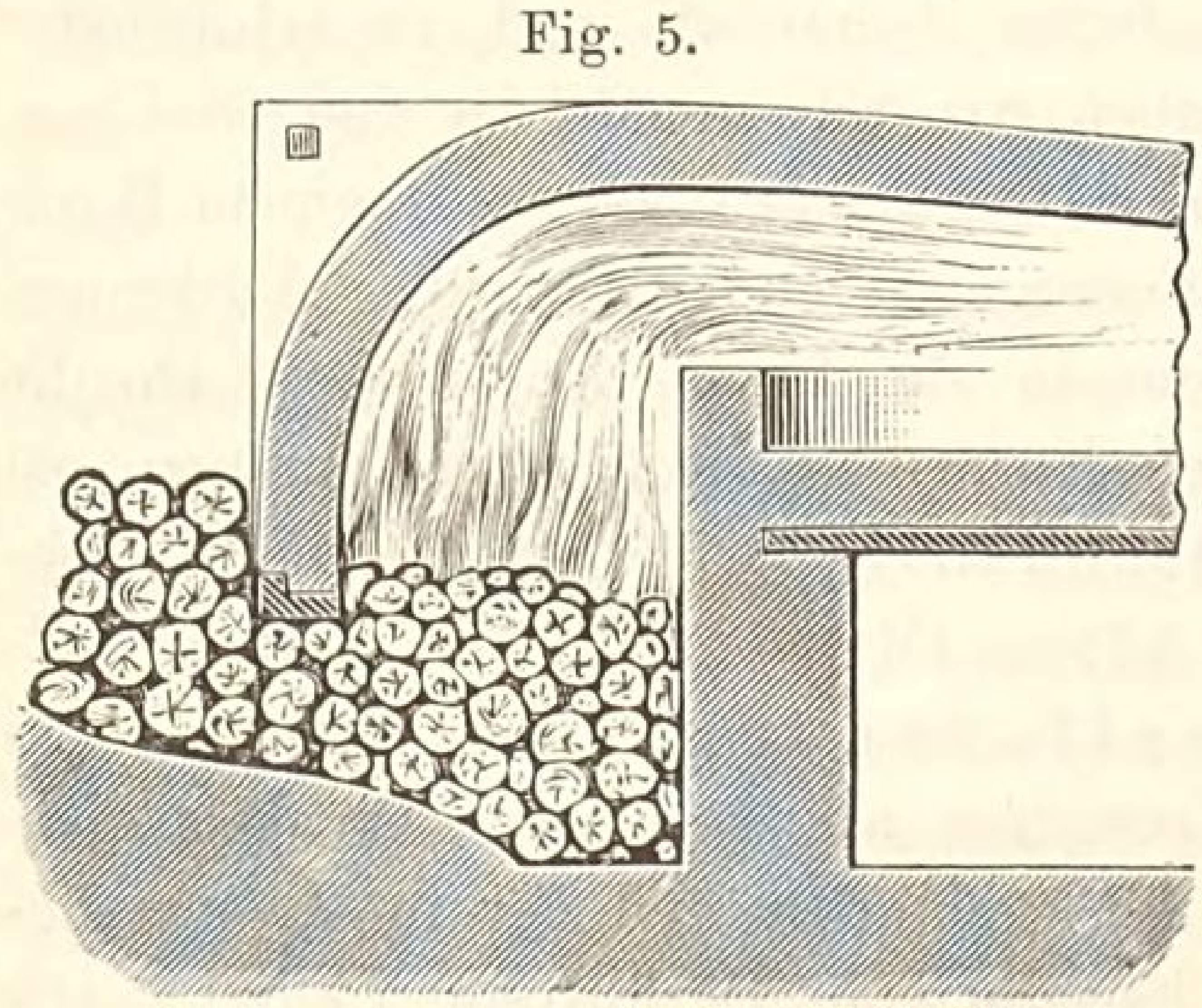
Heizung ohne besondere Feuerungsanlage. Hier ist der Erhitzungsraum mit dem Verbrennungsraum identisch. Bei Haufen, Stadeln, Herden, Schachtöfen ist der Brennstoff in freiliegenden oder ummauerten Haufen, in niedrigen Feuerstätten oder in schachtförmigen Räumen mit dem zu erhitzenden Körper in unmittelbarer Berührung. Die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft tritt entweder frei zu oder wird durch Gebläse zugeführt. Bei den Bäckeröfen wird, wie schon gesagt, zunächst im überwölbten Raume der Brennstoff verbrannt und dann erst, nach der Verbrennung, der zu erhitzende Körper in den Ofen gebracht.

Heizung mit besonderen Feuerungsanlagen. Die Verbrennung erfolgt hier in der Regel auf einem Rost; Feuerungsanlagen ohne Rost sind in der Technik seltener gebräuchlich. Bei der Generatorgasfeuerung findet öfters die Verbrennung des zur Gaserzeugung dienenden Brennstoffes ohne Rost statt; auch bei der Porzellan- oder Steinguterzeugung sind solche Feuerungen gebräuchlich. Eine solche Feuerung für Holz zeigt Abbild. 5. *(Schnabel, allg. Hüttenkunde.)*

Das Holz wird ausserhalb des Ofens aufgegeben und dann durch die Stirnwand des Ofens in den Feuerraum geschoben. Luft und Brennstoff werden hiebei vorgewärmt und dadurch die Rauchbildung beschränkt.

In der Regel findet die Verbrennung auf einem Rost statt; die Feuergase ziehen vom Roste bei den Flammöfen über die Feuerbrücke in den Heizraum oder bei den Gefässöfen ganz oder teilweise um denselben herum und von da durch den „Fuchs“ (Rauchkanal) in die Esse. Unter dem Roste befindet sich der Aschenfall, zur Aufnahme der Asche und zur Zuführung der zur Verbrennung erforderlichen Luft unter den Rost. Der Aschenfall ist nach vorn offen, wenn die Luft durch Essenzug eingeführt wird; findet Einführung von Wind durch Gebläse (mit „Unterwind“) statt,

Fig. 5.



ist er geschlossen. Die Einführung des Brennstoffs erfolgt durch Oeffnungen, die durch Thüren oder durch den Brennstoff selbst geschlossen sind.

Wird unverkohlter Brennstoff verbrannt, so wird derselbe nach dem Aufbringen zunächst entgast; die hiebei ausgetriebenen brennbaren Gase und der verkohlte Rückstand werden dann verbrannt. Die Menge der zugeführten Luft ist so zu bemessen, dass alles zu Kohlensäure (und Wasser) verbrannt wird. Wird nur verkohlter (entgaster) Brennstoff verwendet, so verbrennt zunächst die untere Schicht zu Kohlensäure; ein Teil derselben wird dann durch die überlagernden glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd reduziert. Damit hier nicht Wärmeverlust eintritt, ist der Brennstoff nieder zu schütten und genügend Luft zuzuführen, dass auch die oberen Kohleschichten noch genügend Sauerstoff zur Verbrennung erhalten. In beiden Fällen würde indes ein zu grosser Ueberschuss von Luft, wie früher besprochen, durch Wärmeabsorption schaden; erfahrungsgemäss wendet man das Doppelte der theoretisch erforderlichen Luftmenge an.

Beim Aufwerfen frischer unverkohlter Brennstoffe tritt leicht Rauch- oder Russbildung ein, entweder durch Mangel an Luft (Sauerstoff) oder zu niedrige Temperatur verursacht. Reicht der Sauerstoff nicht zur völligen Verbrennung der bei der Entgasung gebildeten schweren Kohlenwasserstoffe aus, so verbrennt nur der Wasserstoff derselben, während der Kohlenstoff als Russ ausgeschieden wird. Bei völligem Mangel an Sauerstoff werden die Kohlenwasserstoffe in Berührung mit glühenden Körpern in Kohlenstoff (Russ) und leichte Kohlenwasserstoffe zerlegt. Wird die Temperatur unter die Entzündungstemperatur der schweren Kohlenwasserstoffe erniedrigt, so wird der in der leuchtenden Flamme ausgeschiedene Russ nicht verbrannt.

Man hat diese, selbstverständlich auch mit Wärmeverlusten verbundene Russabscheidung in der verschiedensten Weise durch „rauchfreie Feuerungen“ zu verhindern gesucht, ohne dass bis jetzt gründliche Abhilfe gegeben wäre. Von solchen Mitteln seien erwähnt: die gleichzeitige Verbrennung von rohen und verkohlten Brennstoffen auf geneigten Rosten oder Doppelrosten, die Vorwärmung der Verbrennungsluft, die Beschickung der Roste von unten, die Vermeidung des Einströmens der kalten Luft beim Einfüllen der Brennstoffe, die kontinuierliche und mechanische Einführung des Brennstoffes auf den Rost. Am besten bewährt haben sich nach *Schnabel* die gleichzeitige Verbrennung von rohen und verkohlten Brennstoffen auf geneigten Rosten und die Einführung der frischen Brennstoffe unter die brennende Brennstoffschicht, nicht über dieselbe. Auch hat man versucht, den ausge-

schiedenen Russ durch besondere Luftströme zu verbrennen, indes ohne Erfolg. Das beste ist von vornherein durch richtige Feuerung die Russbildung möglichst zu verhindern.

Die wichtigsten Rostfeuerungen sind die mit Planrost, Treppenrost, Etagenrost und Pultrost.

Planrostfeuerung. Der Planrost besteht in der Regel aus einer Reihe horizontal nebeneinander liegender Roststäbe, seltener aus einer gelochten Platte. Die Roststäbe sind aus Gusseisen, für höhere Temperaturen auch aus Schmiedeisen gefertigt; seltener bestehen sie aus gebranntem Thon oder Mauerwerk. Der Querschnitt der Stäbe ist meist quadratisch, rechteckig oder trapezförmig; zur Verstärkung sind sie oft nach unten ausgebaucht. Um die schädliche Einwirkung der schmelzenden Asche möglichst zu verhüten, sind sie zuweilen auf der obern Seite mit Rinnen (zur Aufnahme der Asche) versehen oder oben konvex geformt, damit die Asche rasch abfliesst. Sie liegen auf Trägern von Eisen, den Rostbalken. Die Form des Rostes ist gewöhnlich die eines Rechtecks. Die Grösse des Zwischenraumes zwischen je 2 Roststäben, der Rostfugen, ist der Stückgrösse und Brennbarkeit des Brennstoffes angepasst; die freie Rostfläche (die Gesamtfläche der Rostfugen) beträgt bei Anwendung von Steinkohlen $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ der totalen Rostfläche, bei Verbrennung von Holz $\frac{1}{6}$. Das Aufgeben des Brennstoffes geschieht durch verschliessbare Oeffnungen und zwar wird der frische Brennstoff auf den auf dem Roste verbrennenden aufgeschüttet. Hiebei tritt in hohem Masse die besprochene Rauchbildung ein. Eine erhebliche Beschränkung derselben bietet der geneigte Planrost von *Tenbrink* und der Doppelrost von *Fairbairn*.

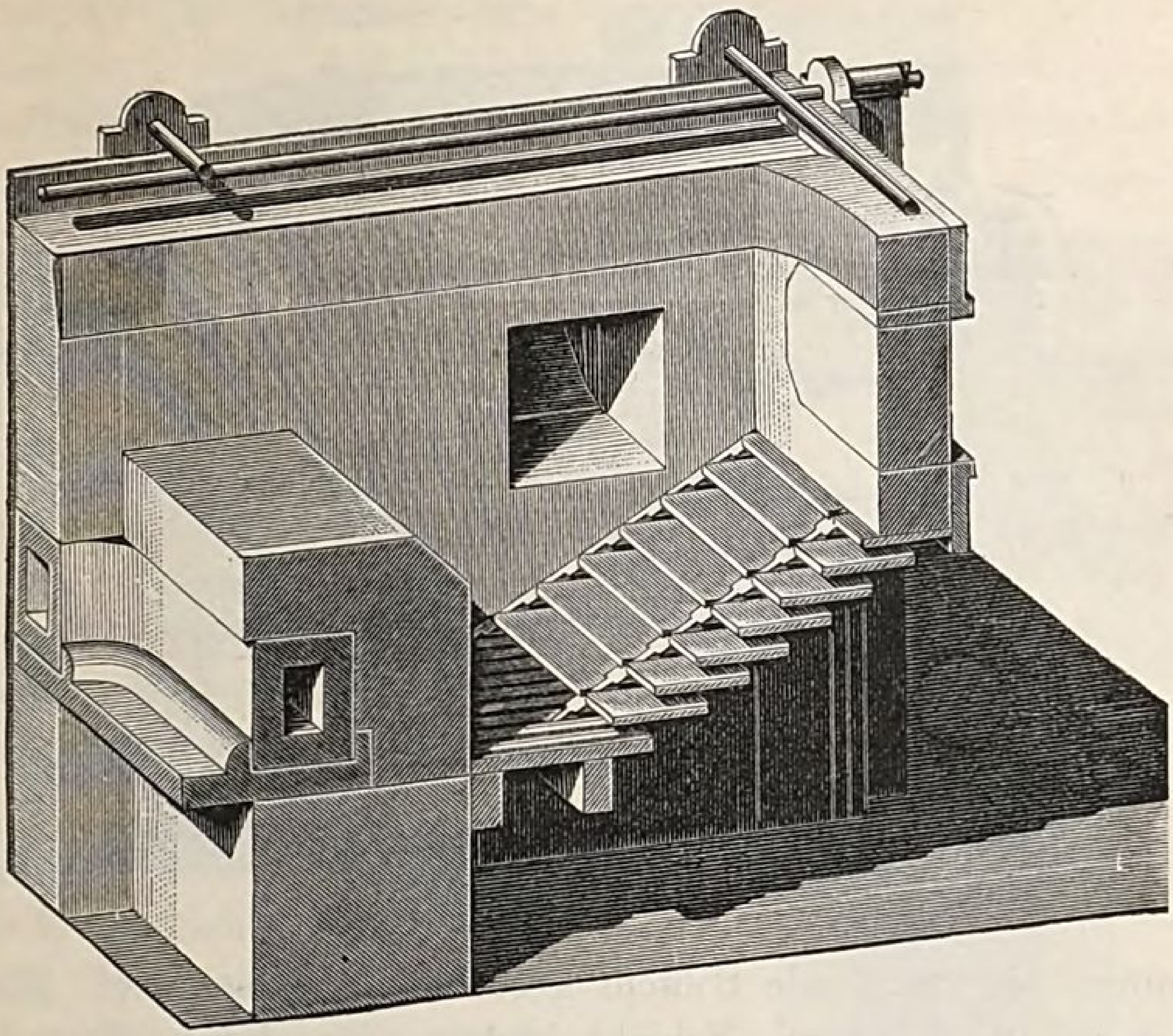
Bei dem Tenbrinkroste, der nur für nicht backende Brennstoffe zu brauchen ist, wird der Brennstoff auf dem obern Teile des geneigten Rostes aufgegeben; hier findet die Entgasung statt. Der entgaste Brennstoff rutscht allmählig nach unten und wird dort vergast. Die frische Luft tritt durch den verbrennenden, entgasten Brennstoff ein und erlangt dort die zur Verbrennung der bei der Vergasung entwickelten Gase erforderliche Temperatur.

Beim Fairbairndoppelrost haben wir 2 neben einander angeordnete, durch eine Scheidewand getrennte Planroste, die abwechselnd beschickt werden. Die Verbrennungsgase mischen sich hinter der Scheidewand; dort werden die aus den frischen Brennstoffen bei der Vergasung entwickelten Gase durch die heissen, sauerstoffhaltigen Gase von der Verbrennung der entgasten Brennstoffe ohne Russbildung verbrannt.

Treppenrostfeuerung. Der Treppenrost (Abb. 6; *Schnabel, allg.*

Hüttenkunde) besteht aus einer Reihe von Eisenplatten, die in regelmässigen Abständen über einander liegend eine Treppe von 40—45 °

Fig. 6.

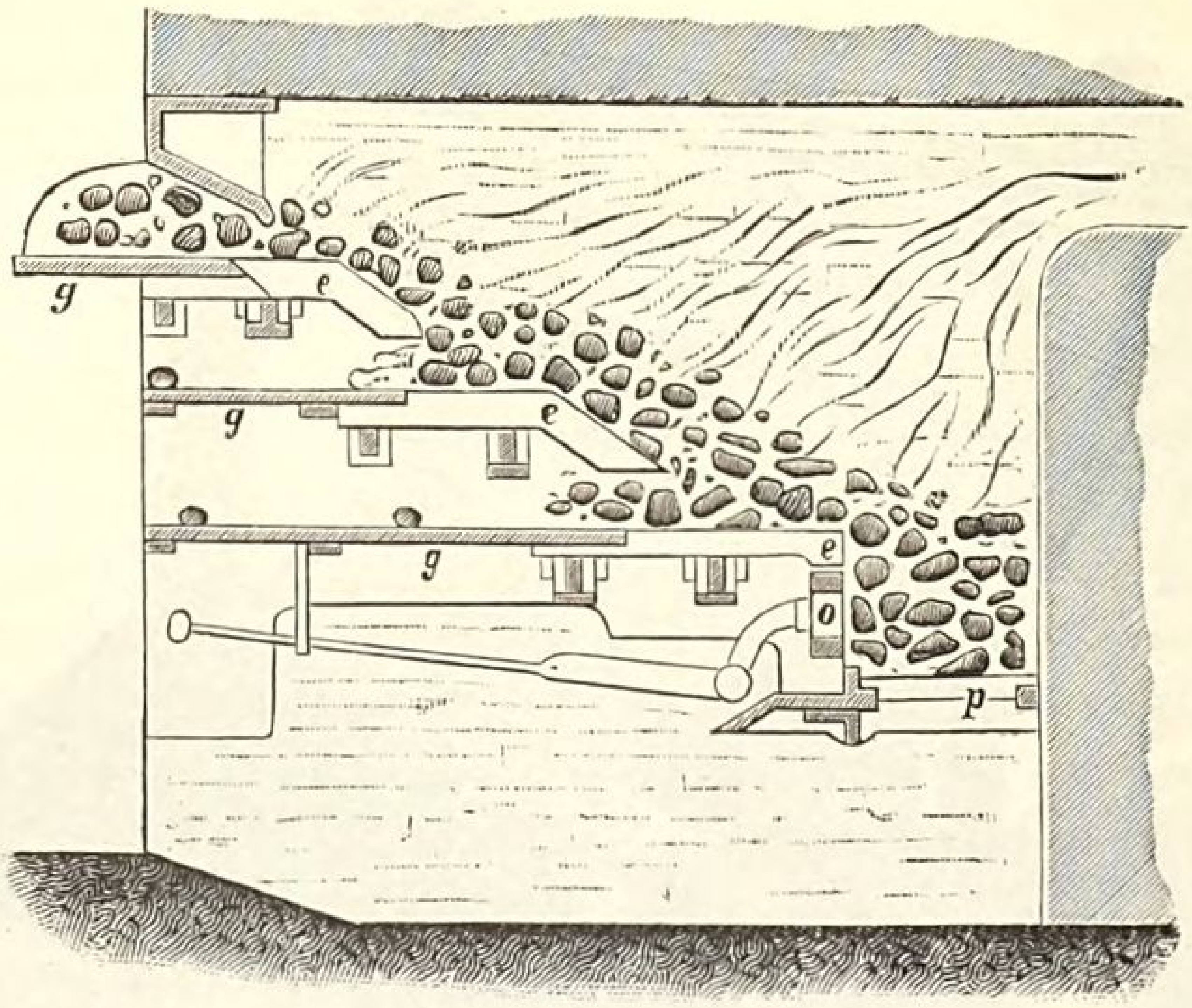


Neigung bildet. Die Platten liegen auf seitlichen Leisten und sind in der Mitte unterstützt. Am untern Ende der Treppe liegt ein Planrost über dem Aschenfalle. Die Beschickung mit Brennstoff erfolgt von oben durch einen Fülltrichter oder durch eine Füllöffnung in der Stirnseite des Feuerraums; dabei dringt keine kalte Luft in den Feuerraum. Auf dem obern Teile des Treppenrostes findet die Entgasung statt; der entgaste Brennstoff wird vom Heizer auf den untern Teil des Rostes fortgestossen, wo dann die Verbrennung stattfindet. Der Treppenrost eignet sich besonders zur Verbrennung von feinstückigem Brennstoff, backendes Klein eignet sich nicht. Bei sehr feinem Brennstoff ist Gebläsewind („Unterwind“) erforderlich.

Etagenrostfeuerung. Beim Etagenrost (Abb. 7; *Schnabel, allg. Hüttenkunde*) wird der frische Brennstoff u n t e r die verbrennende Schicht nachgelegt. Er besteht aus mehreren, etagenartig über einander liegenden, z. T. gebrochenen Einzelrosten und einem zu unterst liegenden Planrost. Der Winkel der Rostfläche beträgt 28 °. Die Einzelroste e endigen nach der Stirnseite in Eisenplatten g zum Aufgeben (Unterschieben) des frischen Brennstoffes. Die Asche fällt auf

den Planrost p und wird durch die verschliessbare Oeffnung o entfernt. Der Brennstoff wird auf die Platten g gelegt, dort vorgewärmt,

Fig. 7.

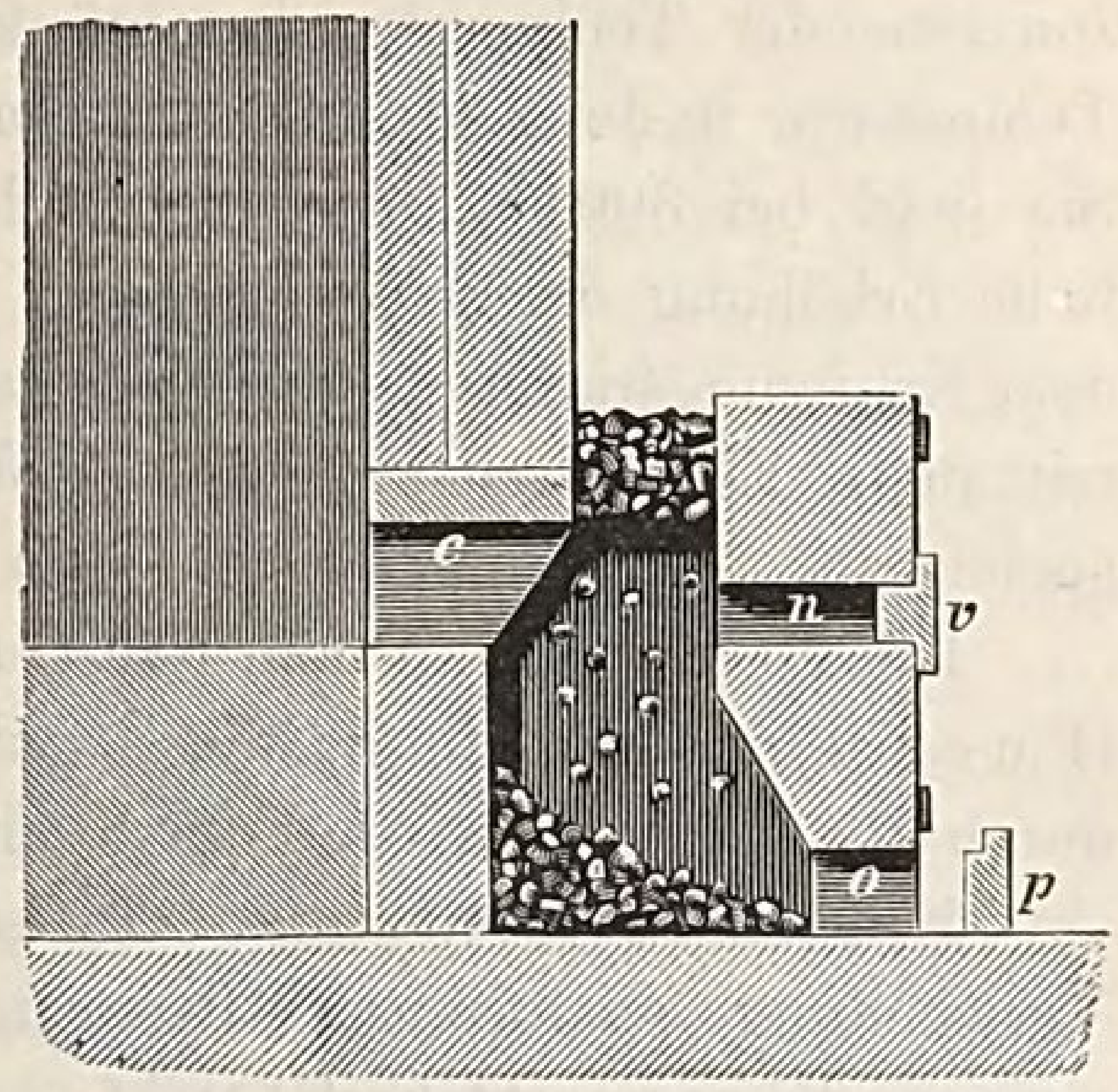


dann unter die brennende Schicht geschoben und entgast. Die Gase ziehen durch die brennende Schicht und werden durch die zwischen den Rostfugen eindringende Luft vollständig verbrannt. Der entgaste Brennstoff wird durch das Nachschieben frischen Brennstoffes vorwärts geschoben, rutscht hinab und wird verbrannt. Der Etagenrost eignet sich auch für (nicht zu feines) Brennstoffklein.

Pultrostfeuerung. Bei der für unverkohlte Brennstoffe verwendeten Pultrostfeuerung zieht die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft von oben nach unten durch den Brennstoff, zuerst durch den oben aufliegenden frischen, zu entgasenden, dann durch den darunter lagernden verkohlten und verbrennenden. Die bei der Entgasung entstehenden Gase nehmen den gleichen Weg und verbrennen, in die Schichten höherer Temperatur gelangend, vollständig. Der Rost ist ein Planrost; oft ist auch das Holz, wie wir gleich sehen, ohne Rost geschichtet. Eine Pultfeuerung für Holz, in der Porzellan- und Steingutbrennerei benutzt, zeigen Abb. 8 und 9 (*Schnabel, allg. Hüttenkunde*). Das Holz wird auf die Vorsprünge a des Feuerraumes geschichtet. Die Scheiter fallen vor der völligen Verbrennung auf die Sohle des Feuerraums und werden dort fertig verbrannt. Die Luft hiefür tritt durch die Oeffnung o im Aschenfall ein (durch Vorsetz-

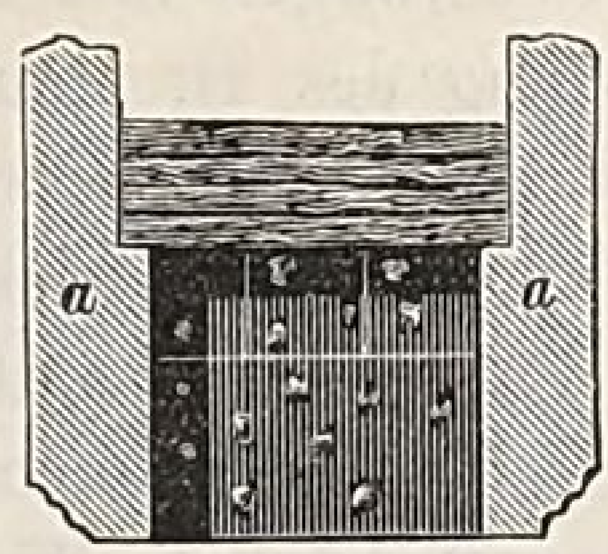
stein p verschliessbar). Die Flamme zieht in den Kanal c, wo sie sich mit der abwärts ziehenden Flamme des auf dem Roste brennenden Holzes vermischt. n ist das durch Vorsatzstein v verschliessbare Schauloch.

Fig. 8.



Luftzufuhr. Für diese Rost- und auch für die noch zu besprechenden Gasfeuerungen findet die Luftzufuhr meistens durch Essenzug statt, während für die Schacht- und Herdöfen meistens gepresster Wind durch Gebläse zugeführt wird. Die Gebläse sind hier nicht näher zu besprechen; bei den Hochöfen für Eisengewinnung soll von denselben, sowie auch von der Vorwärmung der Gebläseluft die Rede sein.

Fig. 9.



Hier seien nur ein paar Worte über die Esse (Schornstein, Schlot) gegeben. Man versteht darunter einen aufwärts steigenden, meist senkrechten Kanal, eingemauert oder freistehend, der, unten mit der Feuerstätte verbunden, oben in die Atmosphäre endet. Sie soll die gasförmigen Verbrennungsprodukte ableiten und frische Luft, bezw. bei Gasfeuerung Gas und Luft nachsaugen. Die heissen Verbrennungsgase steigen in der Esse auf; die kältere und schwerere Luft drückt unten nach.

Unter Zugkraft (Auftrieb) der Esse versteht man die Menge der in der Sekunde durchgesaugten Luft. Die Zugkraft der Esse wächst mit der Höhe nur im Verhältnis der Quadratwurzel aus derselben; die Reibung des Gasstroms an den Wänden wächst dagegen in geradem Verhältnis mit der Höhe. Es giebt sonach eine Grenze in der Höhe der Esse, über welche hinaus die Leistung derselben nicht mehr zunimmt. Diese Grenze liegt erfahrungsgemäss bei 50 Meter. Grössere Höhe giebt man nur, wenn schädliche Gase, z. B. schweflige Säure, in höhere Luftschichten geführt werden sollen. Im Allgemeinen schwankt die Höhe der Essen, je nach der gewünschten Lebhaftigkeit der Verbrennung, der Höhe der Brennstoffschicht, der Summe der zu überwindenden Widerstände und der Temperatur der Essengase von etwa 10—50 m.

Ferner wächst die Zugkraft nur mit der Quadratwurzel aus der Differenz der Temperaturen der Luft innerhalb und ausserhalb der Esse, wird aber in ihrem Wachsen durch die Ausdehnung der Luft mit zunehmender Temperatur beschränkt. Es giebt also eine Grenze der Temperatur in der Esse, über die hinaus die Zugkraft nicht mehr wächst. Sie liegt bei 300°; aber auch schon über 200° findet keine wesentliche Erhöhung der Zugkraft mehr statt. Mit höherer Temperatur aus dem Erhitzungsraum austretende Gase sucht man deshalb vor dem Eintritt in die Esse durch Verwendung der Wärme (zum Heizen von Wärmespeichern, von Dampfkesseln etc.) auf diese Temperatur abzukühlen.

Die Esse steht mit dem Erhitzungsraum durch den Rauchkanal (Fuchs) in Verbindung; die Regulierung des Zugs der Esse geschieht durch die Rauchschieber im Fuchs und durch Thüren am Aschenfalle.

Kohlenstaubfeuerung. In scheinbarem Gegensatz zu den auf Verwendung gasförmiger Brennstoffe gerichteten Bestrebungen der neueren Feuerungstechnik steht das neuerdings zu Tage tretende Bestreben, Feuerungen mit Benützung von Kohlenstaub einzurichten; die Ueberführung des Brennmaterials in Staubform soll lediglich die leichte Verwandlung des Staubes in Gas und zwar unmittelbar am Orte der Verbrennung selbst bewirken. Bei der von der „Aktiengesellschaft für Kohlenstaubfeuerungen“ eingeführten neuen „automatischen und rauchfreien Kohlenstaubfeuerung“ (Patent *Wagner* und *Baumert*) wird die Kohle zunächst auf Schleudermühlen zu Staub zerkleinert. An dem Platze, wo bisher die Kohle dem Roste zugeführt wurde, also an der Feueröffnung, steht ein fahrbarer birnförmiger Apparat, der in seinem Hauptteile aus einem geschlossenen, mit Chamotte ausgemauerten Feuerungsraum besteht. Die eine Oeffnung der Hohlbirne mündet in der Richtung der Kesselachse in die Heizöffnung des bisherigen Feuerraumes, aus welchem Rost, Feuerbrücke u. s. w. entfernt worden sind. Die entgegengesetzte Oeffnung des Hohlraumes dient dazu, einem Luftstrom Zugang zu gewähren. Durch eine selbstthätige Vorrichtung wird der über dem Luftstrome in einem Trichter befindliche Kohlenstaub dem Luftstrome stetig zugeführt und von letzterem in den Verbrennungsraum getragen, wo er durch eine Lunte oder mittelst eines kleinen vorhandenen Feuers zur sofortigen Entzündung gebracht wird. Nachdem dies geschehen, verbrenne der im Luftstrome verteilte Kohlenstaub mit einer stetigen lebhaften Flamme vollständig. Der Luftstrom, durch welchen der Kohlenstaub in den Apparat gelangt, ist nur so stark bemessen, dass er den Staub hineintragen kann; die sonstige zur Verbrennung noch erforderliche Luft

wird unter einem rechten Winkel den Verbrennungszonen strahlenförmig und radial zugeführt. (Versuche zur Durchführung im Grossen sollen im Gange sein; der Erfolg ist abzuwarten.)

Zimmerheizung. Durch die Heizanlagen sollen die Zimmer gleichmässig erwärmt werden, ohne dass die Zimmerluft durch Verbrennungsprodukte verunreinigt wird. (Heizungsarten, bei denen die Verbrennungsgase nicht abgeführt werden: Karbonatronöfen, Heizpfannen etc., sind also auszuschliessen.) Die richtigen Heizanlagen kann man in Einzelheizungen (Kamine und Oefen) und in Sammelheizungen (Feuerluft-, Wasser- und Dampfheizung) einteilen.

Die Kaminheizung, bei der wesentlich die strahlende Wärme zur Ausnutzung kommt, ist wegen grosser Brennstoffverschwendung zu verwerfen; sie ist auch nur in warmen Gegenden gebräuchlich. Am verbreitetsten ist die Ofenheizung, die als bekannt vorausgesetzt werden kann, da hier auf die Vorteile und Nachteile der einzelnen Systeme nicht eingegangen werden kann. Die Oefen lassen 50—80 % des Gesamtbrennwertes der Brennstoffe in den Schornstein entweichen.

Feuerluftheizung oder Luftheizung ist so eingerichtet, dass die Feuerung ausserhalb, in der Regel unterhalb, der zu heizenden Räume liegt, in welche die an den heissen Flächen des zentralen Ofens erwärmte Luft aufsteigt. Bei der Wasserheizung steigt das im Kessel erwärmte Wasser in Röhren in die in den Zimmern aufgestellten Heizkörper, giebt seine Wärme ab und sinkt dann zum Kessel zurück. Ist die Leitung an der höchsten Stelle offen, kann kein Dampfüberdruck entstehen, so haben wir Niederdruckwasserheizung; ist die Leitung geschlossen, so dass das Wasser auf 180—200 ° erhitzt wird, so haben wir Hochdruckwasserheizung. Bei den Dampfheizungen wird Dampf in die in den Zimmern stehenden Heizkörper geleitet, verflüssigt sich hier durch Wärmeabgabe und das kondensierte Wasser fliesst zum Dampfkessel zurück. Auch hier haben wir Niederdruckdampfheizung und Hochdruckdampfheizung.

„Alle Sammelheizungen haben den Stubenöfen und Kaminen gegenüber den grossen Vorzug, dass die Wärmeentwicklung ausserhalb der zu heizenden Räume stattfindet, dass diese daher frei bleiben von Asche, Russ u. dgl. Sie bedingen ferner eine grosse Arbeitsersparung, da für eine grössere Anzahl Zimmer nur eine und zwar unmittelbar neben dem Kohlenraum befindliche Feuerung zu unterhalten ist, mit welcher ausserdem viel leichter eine gute Brennstoffsausnutzung erzielt wird,

als mit den gewöhnlichen Stubenöfen. Schliesslich ermöglichen alle Sammelheizungen viel leichter als Stubenöfen eine ununterbrochene Heizung und somit eine gleichmässige Durchwärmung des Zimmers. Von den Sammelheizungen ist die Feuerluftheizung am billigsten in der Anlage, einfach zu bedienen und bewirkt bei kräftigem Luftwechsel eine sehr gleichmässige Durchwärmung des Zimmers. Sie ist aber wenig geeignet für die Heizung in wagerechter Richtung weit von einander entfernter Räume, weil die warme Luft möglichst senkrecht aufsteigen soll, so dass das Einbauen in bereits vorhandene Häuser zuweilen Schwierigkeiten macht. Nur in solchen Fällen sind Wasser- und Dampfheizungen vorzuziehen". *(Fischer.)*

Heizung mit Leuchtgas ist angenehm, aber sehr teuer; wird das Wassergas einmal allgemeiner eingeführt, so ist billige, reinliche Heizung ermöglicht und die Rauchplage in den Städten beseitigt.

Heizung mit flüssigen Brennstoffen. Zur Verbrennung der hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe (Teer, Petroleum und besonders der von der Petroleumgewinnung herrührenden Naphtarückstände, in Baku „Massud" und „Astatki" genannt) wurde früher sog. Tropffeuerung verwendet, indem man die Flüssigkeit, in grössere Tropfen verteilt, in den Verbrennungsraum einführte und dort bei Luftüberschuss verbrannte. Praktisch bewährt hat sich die Zerstäubungsfeuerung, bei der die Flüssigkeit durch einen Dampf- oder Luftstrahl zerstäubt und so in den Verbrennungsraum eingeführt wird. Die zur Verbrennung erforderliche Luft tritt infolge des durch die Strahlen erzeugten Luftzuges in den Verbrennungsraum ein; die brennende, zerstäubte Flüssigkeit leitet man in oder um den zu erhitzenden Raum. Für hohe Temperaturen wird zur Zerstäubung Luft angewendet. Hier seien nur die Naphtazerstäuber, die „Forsunken" erwähnt. Bei der *Lenz*'schen Forsunke (Abb. 10, 11; *Schnabel, allg. Hüttenkunde*) ist g ein vorn abgeplattetes Rohr aus Eisen zum Zuleiten von Wasserdampf, r das Rohr zum Zuführen der Naphtarückstände. r mündet in den kleinen Behälter b, an dessen Vorderende die Flüssigkeit über dem Dampfschlitz ausfliesst, durch den Dampf zerstäubt und dann verbrannt wird.

Fig. 10.

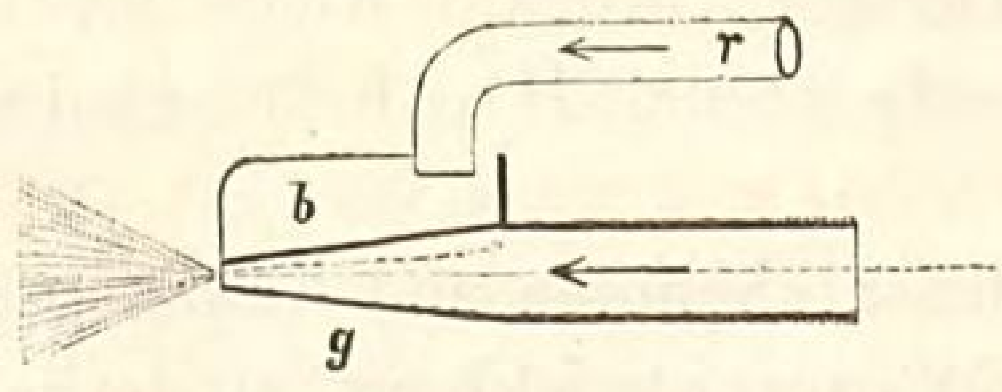


Fig. 11.



Heizung mit gasförmigen Brennstoffen. Die Verbrennung gasförmiger Brennstoffe erfolgt in der Regel im Erhitzungsraume selbst, seltener in eigenen Verbrennungskammern. Die Gase werden mit Luft gemischt; dies Gemenge muss auf die Entzündungstemperatur (helle Rotglut) erhitzt sein. Die Mischung darf zur Vermeidung von Explosionen selbstverständlich erst an der Entzündungsstelle stattfinden. Die Verbrennung erfolgt um so leichter, je inniger die Mischung und je höher die Temperatur ist. Man lässt entweder Luft und Gas unter einem Winkel (am besten von 90^0) zusammentreffen oder führt sie in einer Reihe von parallelen Strömen neben einander hin. Die Mischung wird durch verschiedene Geschwindigkeit der Gasströme, d. h. durch Vergrösserung der Geschwindigkeit des Luftstromes erleichtert. Je inniger die Mischung, desto rascher die Verbrennung, desto kürzer die Flamme; andernfalls erfolgt die Verbrennung langsamer und man erhält lange Flamme. Die Menge der zuzuführenden Luft beträgt bei heissen Gasen und vorgewärmter Luft das 1,1 fache der theoretisch erforderlichen Luftmenge.

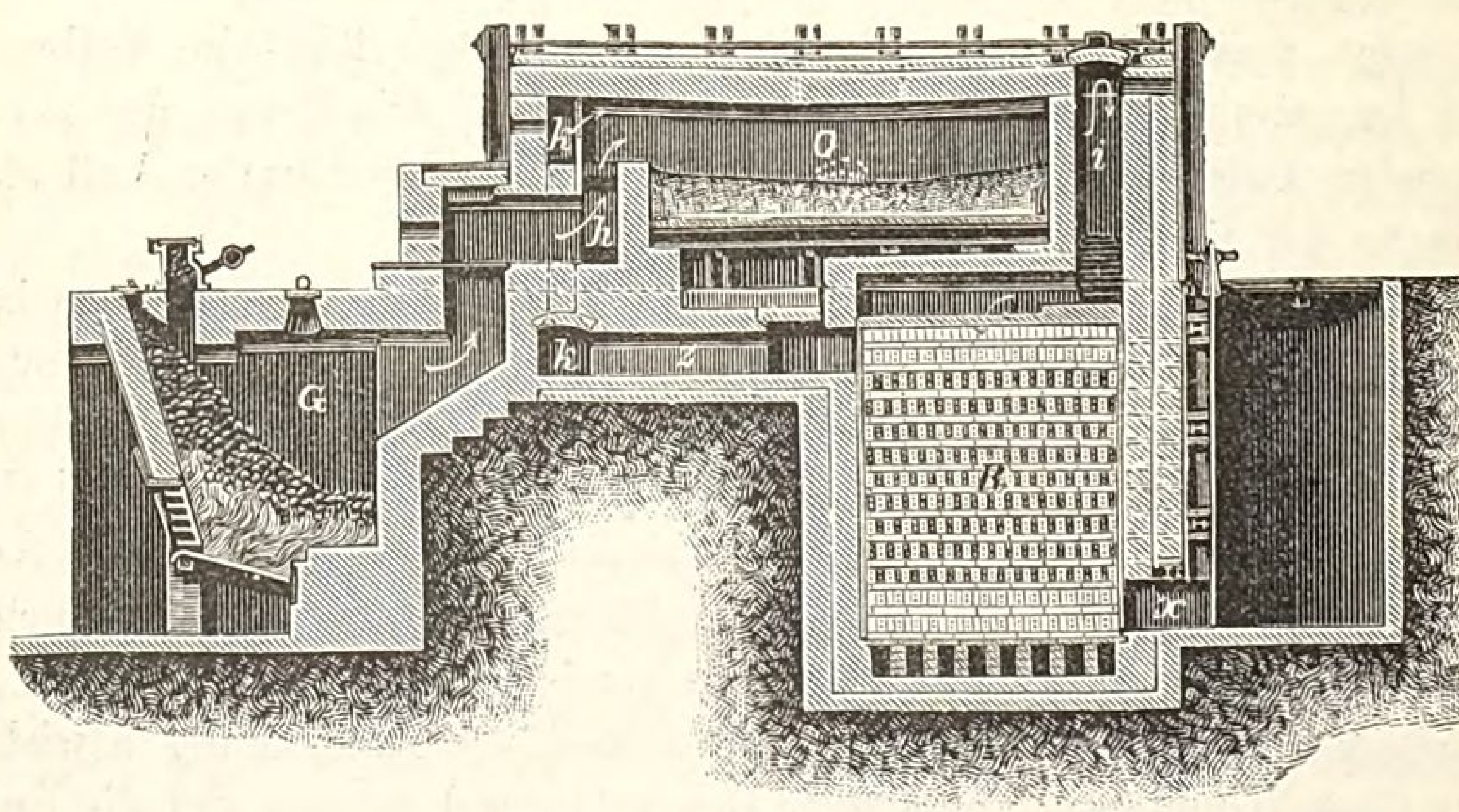
Heisse, nicht durch lange Leitung abgekühlte Generatorgase besitzen so hohe Temperatur, dass sie in Berührung mit vorgewärmter Luft sich sofort entzünden. (Die zur ersten Verbrennung, der Verbrennung im Generator, dienende Luft wird als Primärluft, die bei der Verbrennung der Generatorgase im Heizraume dienende Luft als Sekundärluft bezeichnet; diese Sekundärluft ist also vorzuwärmen.) Wassergas wird mit hocherhitzter Luft gemischt, welche sofort die Erhitzung auf die Entzündungstemperatur und die Entzündung bewirkt. Kalte Gase (Gichtgase, abgekühlte Generatorgase) müssen auf die Entzündungstemperatur vorgewärmt werden. Die Erwärmung wird entweder durch Ueberleiten derselben über einen mit glühendem Brennstoff bedeckten Rost bewirkt oder durch Verbrennen in engen Verbrennungsräumen, deren glühende Wände die nötige Hitze liefern, oder es werden bei der Regenerativ- und Rekuperativfeuerung Wärmespeicher benutzt. Die Verbrennungsluft wird immer vorgewärmt, wenn es sich um Erzielung hoher Temperaturen handelt.

Von Feuerungen ohne Wärmespeicher seien die Boëtius- und Bicherouxfeuerung erwähnt. Bei der Boëtiusgeneratorfeuerung (vgl. pag. 31) zieht die Sekundärluft durch Kanäle in der Hinterwand und in den Seitenwänden des Generators in die Höhe, erhitzt sich und mischt sich mit dem Generatorgase beim Eintritt desselben in den Heizraum. Bei der Bicherouxgeneratorfeuerung findet die Erwärmung der Sekundärluft in dem Gemäuer des Ofens statt.

Ausführlicher seien die *Ponsard*'sche Rekuperativ- und die *Siemens*'sche Regenerativfeuerung besprochen.

Rekuperativfeuerung. Bei der Rekuperativfeuerung wird die Verbrennungsluft (Sekundärluft) durch die heissen gasförmigen Verbrennungsprodukte in einem Rekuperator vorgewärmt. Dieser ist bei der *Ponsard*feuerung eine Kammer aus feuerfestem Material, in der durch dünne Ziegelsteine eine grosse Reihe senkrechter Kanäle hergestellt ist. Durch einen Teil der Kanäle ziehen die verbrannten Gase abwärts in die Esse, während durch den andern Teil die Sekundärluft aufwärts in den Ofen gelangt. Die Einrichtung einer *Ponsard*feuerung ist aus Abb. 12 *(Schnabel, allg. Hüttenkunde)* ersichtlich. G

Fig. 12.

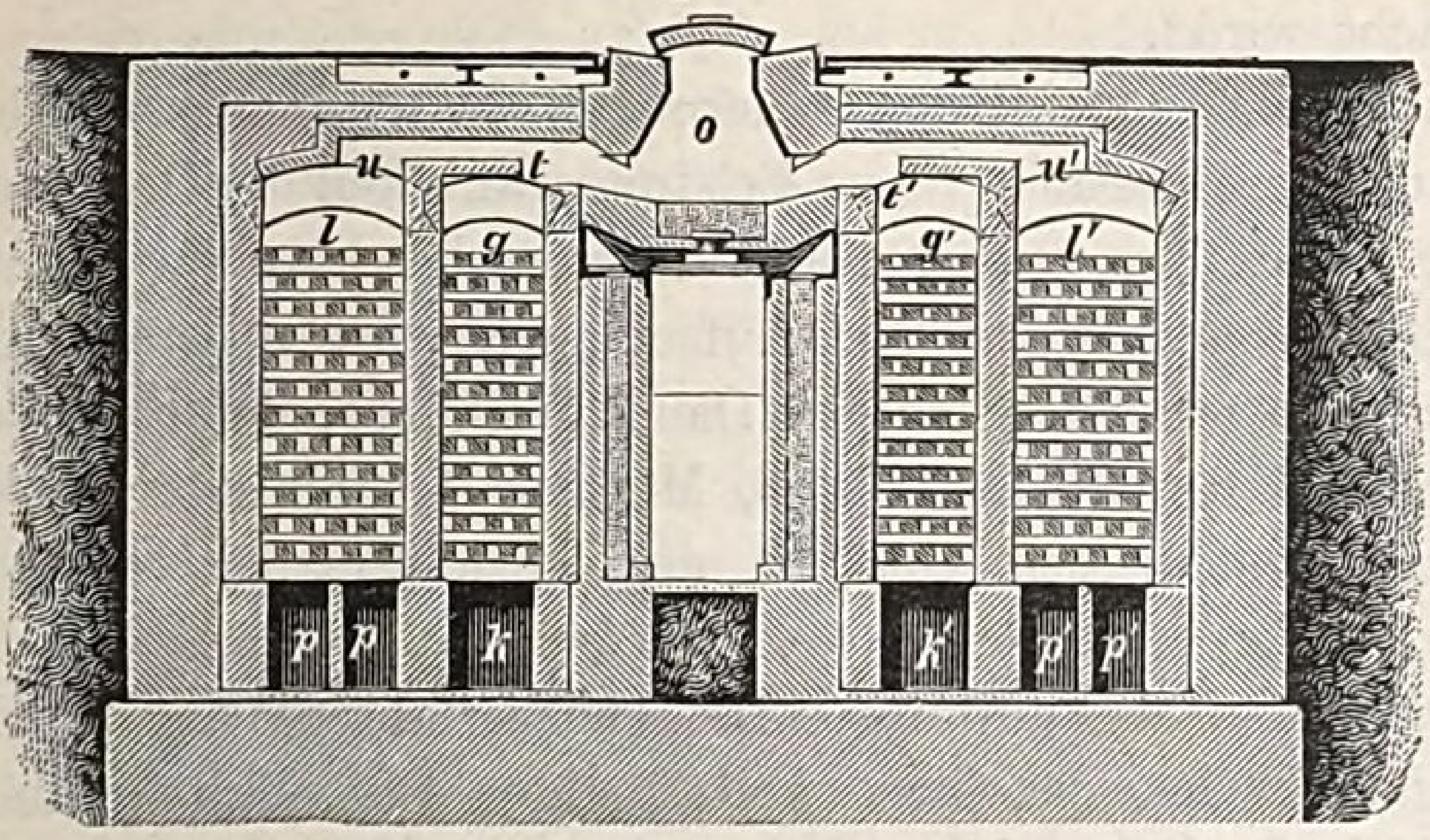


ist der Gasgenerator, O der Ofen zur Verbrennung, R der Rekuperator. Die Gase treten aus G bei h in den Ofen, mischen sich hier mit der bei k eintretenden heissen Sekundärluft. Die verbrannten Gase ziehen durch i in den Rekuperator, durchstreichen die betreffenden Kanäle von oben nach unten und ziehen in die Esse. Die Sekundärluft tritt bei x in die Luftkanäle des Rekuperators, durchzieht sie, nimmt die Wärme, die die Verbrennungsgase an die Wandungen abgegeben, auf und gelangt durch z und k in den Ofen.

Regenerativfeuerung. Die von *Fr. Siemens* eingeführte Regenerativfeuerung arbeitet mit 2 resp. 4 Wärmespeichern (Regeneratoren). Die aus dem Ofen o (Abb. 13; *Schnabel*, *allg. Hüttenkunde)* abziehenden Verbrennungsgase ziehen vor ihrem Eintritt in die Esse durch die Kanäle t und u in 2 mit Ziegelsteinen gitterartig ausgesetzte Kammern, die Regeneratoren g und l. Hier geben die Gase

ihre überschüssige Wärme an die Ziegelsteine ab und gehen dann durch p und k in die Esse. Die Generatorgase treten indessen durch die

Fig. 13.



Kammer g' und die Sekundärluft durch die grössere Kammer l' in die Oefen, wo die Verbrennung erfolgt. Unterbricht man nach einiger Zeit, d. h. lässt nun die Verbrennungsgase durch g' und l' austreten, dagegen Generatorgas und Sekundärluft durch g und l, so nehmen diese die an die Ziegelsteine abgegebene Wärme wieder auf (führen sie in den Ofen zurück, regenerieren sie) und gelangen auf die Entzündungstemperatur des Gases vorgewärmt in den Verbrennungsraum. Diese Umschaltung des Gas- und Luftstromes, resp. des Stromes der Verbrennungsgase geschieht in den zum Regenerator führenden Kanälen gleichzeitig durch eine Drosselklappe. Die Gasleitung, durch welche die Gase aus dem isoliert stehenden Generator nach der Umschaltungsvorrichtung geführt werden, steigt von dem Generator aus in die Höhe, läuft dann horizontal und fällt senkrecht nach der Umschaltungsvorrichtung ab; dadurch wird Abkühlung des Gases, aber auch Kondensation des im Gase enthaltenen Teeres bewirkt, dessen Kohlenstoff sich sonst in den heissen Regeneratoren abscheiden und sie verstopfen würde.

Bei dem neuen *Siemens*'schen Heizverfahren mit „freier Flammenentfaltung und Ausnutzung der strahlenden Wärme“ soll im Ofen (im Verbrennungsraum) hauptsächlich die strahlende Wärme ausgenutzt werden. Die Eigentümlichkeit dieses Ofens besteht, nach *Siemens*, darin, „dass die aktive Flamme die Wände des Ofens, das eingebrachte Material, bezw. die Häfen, Muffeln oder Töpfe in der Ofenkammer kaum berührt. Erst die chemisch neutralen Verbrennungsgase berühren die innern Flächen der Ofenkammer und die darin befindlichen Körper und ziehen dann durch die Füchse in die Regeneratoren ab“.

„In der Ofenkammer selbst kann die Flamme daher nur durch

Strahlung wirken, während der Rest der Wärme den Verbrennungsgasen in bekannter Weise durch Berührung entzogen, in den Regeneratoren zur Wiederabgabe aufgespeichert und für den Ofen wieder nutzbar gemacht wird".

Als Vorteile einer solchen Feuerungsweise wird ausser vollständiger Verbrennung der Gase und grosser Leistungsfähigkeit der Oefen angeführt: „Die nachteilige zerstörende Wirkung der Flamme als chemisch aktiven Stromes durch An- oder Aufschlagen wird vollständig beseitigt und daher eine erheblich längere Dauer des Ofens, der Flammenfüchse, der in ersteren befindlichen Häfen, Muffeln, Tiegeln oder Retorten und eine beträchtlich bessere Qualität der darin verarbeiteten Materialien erreicht".

Die Ursache der Vorteile dieses Heizverfahrens liege darin, „dass die Flamme, welche zu ihrer vollständigen Entwicklung eines freien Raumes bedarf, einen solchen vorfindet", und darin, „dass die zerstörende Wirkung der lebendigen in chemischer Aktion begriffenen Flamme durch Zusammenstoss mit festen Körpern bei den neuen Oefen nicht mehr eintreten kann". Es wird dies nicht nur durch das hohe Ofengewölbe, sondern auch durch die richtige Flammenführung und Flammenbildung erreicht, es wird das Aufschlagen der Flamme auf die Beschickung des Ofens etc. verhindert. Als Brennstoffe werden Gase empfohlen, die viel schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, also mit leuchtender Flamme verbrennen und grössere Wärmeausstrahlungsfähigkeit besitzen, als kohlenstoffarme Gase.

Soll das für Regenerativöfen berechnete Verfahren, bei dem die Wärmeübertragung durch Strahlung in der Heizkammer und dann durch Uebertragung in den Regeneratoren stattfindet, für Oefen ohne Regeneratoren zur Anwendung gelangen, „müssen gleichwohl die beiden nach einander folgenden Wärmeübertragungsformen beibehalten werden. Ein Dampfkessel z. B. wird so eingerichtet, dass die Flamme in ihrem ersten Stadium freien Verbrennungsraum findet, etwa in einem weiten Flammenrohre, so dass die Kesselwände selbst von der aktiven Flamme nicht berührt werden; erst die nicht mehr leuchtenden Verbrennungsgase werden mit den Wänden des Kessels oder dem Mauerwerke in Berührung gebracht. Im ersten Stadium wirkt die Flamme demnach nur durch Wärmestrahlung, im zweiten nur durch Berührung".

Ausnutzung der Abfallwärme. Wie in der ganzen Industrie möglichste Sparsamkeit Prinzip sein muss, so auch in der Ausnutzung der von den Brennstoffen gelieferten Wärme. Man kann nun annehmen, dass ca. $\frac{1}{3}$ der von einer Feuerung gelieferten Wärme

nicht im Heizraum zur Ausnutzung gelangt, sondern durch die abziehenden Feuergase in die Esse fortgeführt wird. Ein Teil dieser Wärme ist ja zur Erhaltung des Zuges in der Esse und der ganzen Ofenanlage erforderlich; doch genügt, wie oben erörtert, eine Temperatur von 200 ° der durch die Esse abziehenden Gase, ohne dass durch höhere Temperatur wesentliche Vorteile zu erreichen wären. Der Ueberschuss ist zu verwerten, und zwar geschieht dies in der Weise, dass man zwischen Heizraum und Esse die Gase unter Nutzbarmachung der Wärme sich entsprechend abkühlen lässt. Man lässt z. B. die Feuergase vor dem Eintritt in die Esse Kanäle und Räume durchstreichen, in denen höher zu erwärmende Materialien vorgewärmt und so den Gasen die entbehrlichen Kalorien entzogen werden, man lässt in diesen Kanälen die Gase über Abdampfpfannen ziehen zu oberschlächtiger Verdampfung oder unter Abdampfpfannen durchstreichen zu unterschlächtiger Verdampfung, man heizt damit Dampfkessel u. s. w.

Wie besonders bei der Gasfeuerung die Abhitze durch die Rekuperativ- und Regenerativeinrichtungen ausgenützt wird, haben wir eben gesehen. Die Verwendung der Hochofengase zur Winderhitzung soll beim Hochofenbetrieb besprochen werden. Ebenso soll die in der Keramik übliche Wärmeausnutzung durch Ring-, Kammer- und Kanalöfen dort näher besprochen werden.

Wärmeerzeugung durch den elektrischen Strom. Schliesslich einige Worte (nach *Schnabel*) über die Wärmeerzeugung durch den elektrischen Strom, die besonders für die elektrische Metallgewinnung auf trockenem Wege von Wichtigkeit ist.

Elektrischer Strom wird für technische Zwecke durch mit Turbinen oder Dampfmaschinen betriebene Dynamomaschinen gewonnen. Das Erhitzen im elektrischen Ofen gestaltet sich nun folgendermassen. Der elektrische Strom tritt durch die Anode (+ Pol) in den zu erhitzenden metallischen Körper und verlässt ihn durch die Kathode (— Pol). Anode und Kathode mit dem Behälter für das Metall bilden den elektrischen Ofen, der mit der Dynamomaschine und den Stromzuführungskabeln die elektrische Heizanlage zusammensetzt. Die Wirkung des elektrischen Stromes besteht in einem derartigen Stromkreis ausschliesslich in Erzeugung von Wärme, d. h. Umsetzung elektrischer Arbeit in kalorische Energie; diese Stromwärme rührt von der Ueberwindung der Leitungswiderstände her. Da der Strom an allen Punkten eines unverzweigten Stromkreises stets dieselbe Stärke besitzt, so muss, um die Wärmeerzeugung auf das Innere des

Ofens zu beschränken und die Stromwärme nutzbar zu machen, im Innern des Ofens, zwischen den Elektroden ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet werden, entweder ein lufterfüllter Raum, wie beim Bogenlicht, oder ein schlecht leitender Körper, wie bei der Glühlampe. Wir haben also zu unterscheiden zwischen Wärmeerzeugung mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens und solcher mittelst schlecht leitender fester Körper.

„Um in wirtschaftlicher Hinsicht einen Vergleich zwischen der elektrischen Wärmeerzeugung und der Wärmeerzeugung durch Verbrennung ziehen zu können, muss für die erstere vor allem das Verhältnis des Kraftaufwandes zur erzielten Leistung bekannt sein.

Von dem auf die Riemenscheibe übertragenen mechanischen Effekte E des Motors setzen gute Dynamomaschinen 80—85 % in verfügbare elektrische Arbeit um, während der Rest in der Maschine selbst durch Wärmeerzeugung verloren geht. Der angegebene nutzbare Effekt bewirkt im äussern Stromkreis, falls nicht etwa gleichzeitig Elektrolyse stattfindet, ausschliesslich die Erzeugung einer entsprechenden Wärmemenge. Da nun 1 Pferdestärke (PS) in jeder Sekunde eine mechanische Arbeit von 75 Kilogrammmetern leitet, und 1 kgm nach dem mechanischen Wärmeäquivalent $\frac{1}{425}$ Kilogrammkalorien gleichwertig ist, so wird man mit E mechanischen Pferdestärken

$\frac{E \,.\, 75}{425} \,.\, 0{,}80 = E \,.\, 0{,}14$ Kilogrammkalorien Stromwärme pro Sekunde oder E . 500 Cal. pro Stunde ausserhalb der Maschine erzielen können."

„Auf den elektrischen Ofen wird davon, je nach dem Verhältnisse zwischen dem elektrischen Widerstande des Ofens und dem Gesamtwiderstande des äusseren Stromkreises ein mehr oder weniger grosser Teil entfallen. Ist jenes Verhältnis 2 : 3, so werden zwei Drittteile der äusseren Stromwärme (= 54 % von E) in dem Ofen auftreten. Bei einem kleinen Versuche mit dem *Siemens*'schen Schmelzofen (s. u.), wo E = 4,25 PS war, entsprach z. B. die im Ofen erzeugte Wärme einem Kraftaufwande von 2,18 PS und betrug danach 51 % von E."

Für den Fall, dass man eine Dampfmaschine zum Betriebe der Dynamomaschine betreibt, ist zu berücksichtigen, dass im grossen Durchschnitt 2—2,5 kg Steinkohle mit je 7000 Cal. absoluten Heizeffektes zur Hervorrufung der Arbeit von 1 PS während einer Stunde (= 635 Cal.) erforderlich sind, d. h. dass nur 3,6—4,5 % vom absoluten Heizeffekt in Nutzarbeit umgesetzt wird. Es ergiebt sich daraus,

dass die im elektrischen Ofen erzeugte Wärme nur etwa 3,6 bis 4,5 . 0,54 = 1,9 bis 2,4% vom Wärmevermögen der Kesselkohle beträgt. Mit 1 kg verfeuerter Steinkohle wird man daher nur vielleicht 130 bis 170 Cal. Wärme im Ofen erhalten.

„Bedenkt man, dass selbst von dieser geringen Wärmemenge nur wieder ein Teil dem metallhaltigen Körper zukommt, während der Rest zur Erwärmung des Ofens selbst dient und durch Ausstrahlung verloren geht, so scheint die Wärmeerzeugung auf elektrischem Wege mit Hilfe von Dampfmaschinen für den Grossbetrieb zunächst wenig ermutigend zu sein. Doch stellt sich das Verhältnis wesentlich günstiger, wenn man in Anrechnung bringt, dass auch in den Verbrennungsöfen niemals der volle Wärmeeffekt des Brennmateriales auch nur annähernd erreicht wird." Versuche ergaben, dass zur Schmelzung von 1 kg Stahl im *Siemens*'schen elektrischen Ofen 2,67 kg Kohle erforderlich waren; zur Schmelzung von 1 kg Tiegelstahl gebraucht man im Flammofen mit Gasfeuerung 1,20—1,60 kg Steinkohle.

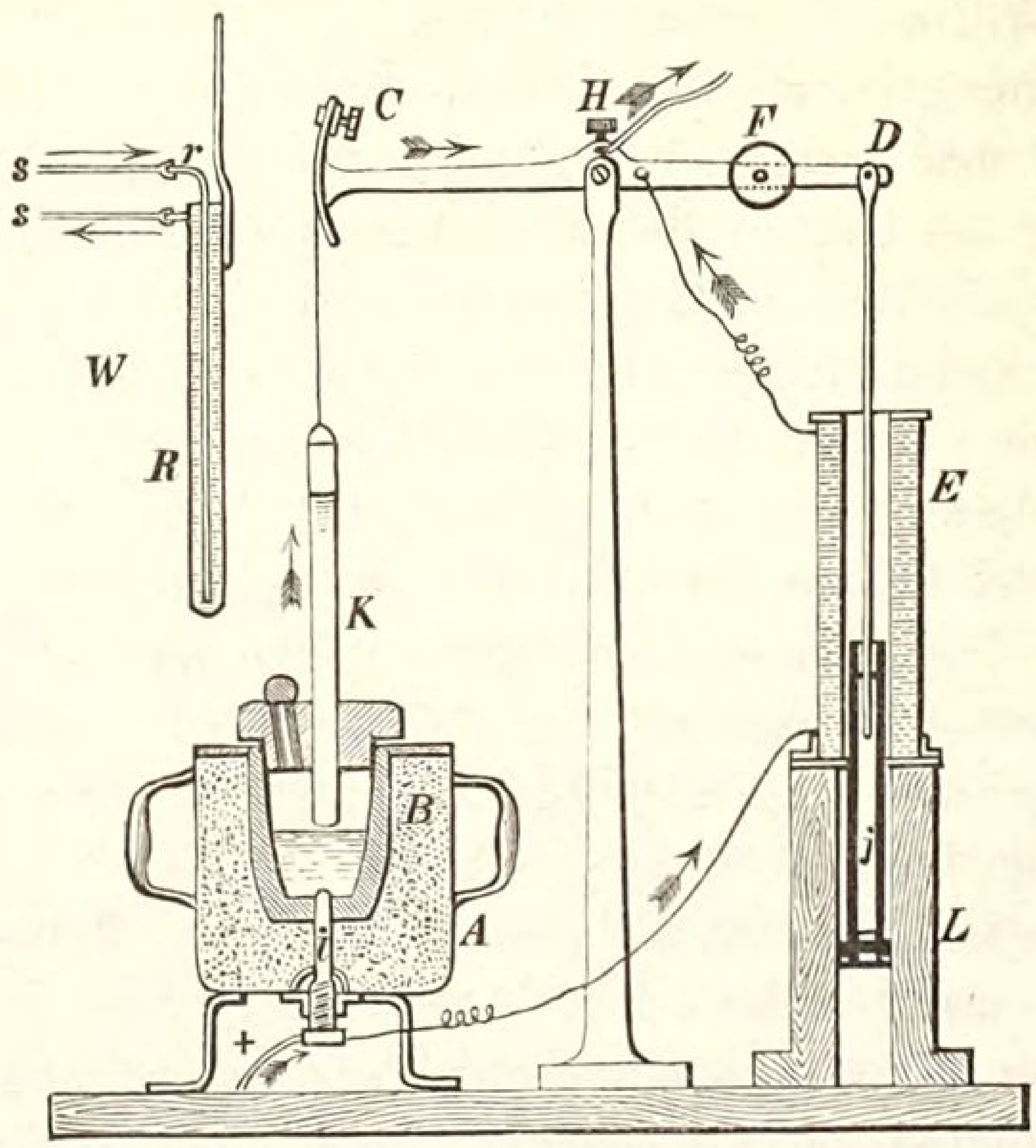
Im Allgemeinen wird in Anbetracht der hohen Anlage- und Unterhaltungskosten einer elektrischen Wärmeanlage mit Dampfmaschinen diese elektrische Wärmeerzeugung die Wärmeerzeugung durch unmittelbare Verbrennung im allgemeinen wohl nicht verdrängen. Doch können unter besondern Umständen, besonders bei Verwertung verfügbarer Wasserkräfte, wie beim Aluminiumwerk in Neuhausen am Rheinfall, sachliche und örtliche Verhältnisse die elektrische Erhitzung vorteilhaft machen. „Vor allem ist hier zu betonen, dass die durch den galvanischen Strom praktisch erreichbare Temperatur, wie es scheint, unbegrenzt ist, während die Verbrennungstemperatur in der Dissociation der Verbrennungserzeugnisse eine Grenze hat. Lange jedoch, bevor dieser äusserste Punkt erreicht ist (schon bei etwa 1800°) wird die Verbrennung so träge, dass die Wärmeverluste durch Strahlung der Wärmeerzeugung durch Verbrennung das Gleichgewicht halten und somit eine weitere Zunahme der Temperatur verhindern."

Wärmeerzeugung durch den elektrischen Lichtbogen. Als Beispiel dieser Wärmeerzeugungsmethode sei der *W. Siemens*'sche Ofen zum Schmelzen schwerflüssiger Metalle angeführt. (Abbild. 14; *Schnabel, allg. Hüttenkunde.*)

Siemens beschreibt ihn folgendermassen: „Ein Schmelztiegel B von Graphit oder einem andern sehr schwer schmelzbaren Materiale wird in ein metallisches Gefäss A, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit gestossener Holzkohle oder einem andern schlechten Wärmeleiter, eingesetzt. Durch den durchbohrten Boden des Tiegels wird ein Stab von

Eisen, Platin oder Gaskohle, wie solche zur elektrischen Beleuchtung gebraucht wird, eingeführt. Der ebenfalls durchlöcherte Deckel des Tiegels

Fig. 14.



nimmt die negative Elektrode auf. Als solche wird, wenn möglich ein Cylinder aus gepresster Kohle von vergleichsweise beträchtlichen Abmessungen gewählt. Die negative Elektrode ist am Ende C eines in der Mitte unterstützten Balkens CD an einem aus Kupfer oder aus einem anderen guten Leiter hergestellten Streifen aufgehängt, während am andern Ende D des Balkens ein hohler Cylinder von weichem Eisen befestigt ist, welcher sich vertikal in einer Drahtspule E frei bewegen kann, die einen Gesamtwiderstand von ca. 50 *Ohm*'schen Elementen darbietet. Die magnetische Kraft, mit welcher der hohle Eisencylinder in die Solenoïdrolle hineingezogen wird, wird durch ein auf dem nach der Drahtspule hin liegenden Balkenende angebrachtes Lauf- oder Gleitgewicht F ausgeglichen. Durch Verschiebung dieses Gewichtes wird der Widerstand des Bogens bestimmt und innerhalb der Grenzen, welche die Kraftquelle zulässt, festgestellt. Das eine Ende der Drahtspule ist mit dem positiven, das andere ist mit dem negativen Pole des elektrischen Bogens verbunden. Bei vergrössertem Widerstande des Bogens taucht die negative Elektrode tiefer in den Schmelztiegel, während bei vermindertem Widerstande das Gewicht den Eisencylinder in die Spule zurücktreibt, wodurch sich die Länge des Bogens solange vergrössert, bis das Gleichgewicht zwischen den wirkenden Kräften wieder herge-

stellt ist. Diese selbstregulierende Wirkung ist von grosser Wichtigkeit, denn einerseits würde ohne dieselbe die Temperatur im Schmelztiegel abnehmen, andererseits würde die plötzliche Abnahme des elektrischen Widerstandes des unter Schmelzung befindlichen Materials eine plötzliche Vergrösserung des Widerstandes des Bogens, wahrscheinlich ein Erlöschen des Letzteren verursachen. Für das gute Gelingen der elektrischen Schmelzung ist es ferner wichtig, dass das zu schmelzende Material den positiven Pol des elektrischen Bogens bilde, da bekanntlich am positiven Pole Wärme erzeugt wird. Es ist diese Anordnung selbstverständlich nur bei Metallen anwendbar, bei nicht leitenden Erden oder bei Gasen ist es notwendig, für einen nicht zerstörbaren positiven Pol zu sorgen, der aber auch der Schmelzung unterworfen sein und einen kleinen Teich am Boden des Schmelztiegels bilden kann. Die Anhäufung der Hitze erfolgt sehr rasch. Bei Anwendung einer mittelgrossen Dynamomaschine von 36 *Weber*'schen Einheiten wird ein in nichtleitendes Material eingesetzter Schmelztiegel von ca. 20 cm Tiefe in weniger als einer Viertelstunde auf Weissglühhitze gebracht, so dass 1 kg Stahl in einer weitern Viertelstunde geschmolzen wird. Um eine Aufzehrung des negativen Pols zu verhindern, verwendet Verfasser einen Wasserpol oder ein Rohr von Kupfer (W), durch welches ein Abkühlungsstrom von Wasser fliessen gelassen wird. Es ist dies ein einfacher Kupfercylinder R, der am untern Ende geschlossen ist und ein inneres, bis nahe zum Boden reichendes, zur Einführung eines Wasserstrahles dienendes Rohr aus Gummi enthält."

Dann sei noch erwähnt das elektrische Löth- und Schweissverfahren von *Bernardo*. Das zu bearbeitende Werkstück wird mit dem negativen, ein Kohlenstift mit dem positiven Pole einer Elektrizitätsquelle (einer Akkumulatorbatterie) verbunden; man lässt den elektrischen Lichtbogen auf das Metall einwirken. Die Kohlenstäbe sind hart und variieren im Durchmesser bis zu 60 mm; der Kohlenhalter ist eine kupferne Scheere mit hölzernem Handgriffe und zum Schutze der Hand mit einer glockenartigen Metallscheibe versehen, welche durch einen kleinen Keil zusammengehalten wird und ein rasches Auswechseln der Kohlenstäbe gestattet. In der verschiedensten, den einzelnen Fällen entsprechenden Weise lassen sich Bleche verschiedener Stärke und auch Metallstücke verschiedener Art verbinden. Die Festigkeit der Schweissnäthe ist sehr bedeutend.

Wärmeerzeugung mittelst schlecht leitender fester Körper. Hier stellt der metallische Leiter selbst den im Ofen erforderlichen Widerstand dar; wenn nötig, mengt man ihm in zerkleinertem Zustande

schlecht leitende körnige Stoffe bei. Hierauf gründet sich das *Cowles*'sche Aluminiumverfahren, bei dem Thonerde bei hoher, elektrisch erzeugter Temperatur durch Kohle reduziert wird. Bei dem *Heroult*'schen Aluminiumverfahren bewirkt der Strom die Schmelzung der Thonerde und zerlegt sie dann elektrolytisch; hier ist die elektrische Wärmeerzeugung mit Elektrolyse auf trockenem Wege verbunden. Beide Verfahren sollen beim Aluminium beschrieben werden.

Ueberwachung und Beurteilung von Feuerungsanlagen. Wie bereits oben (pag. 38) bemerkt, könnten durch Besserung der Feuerungsanlagen und deren Wartung in Deutschland allein jährlich etwa 50 Millionen Mark für Brennstoffe erspart werden. Eine zuverlässige Beurteilung nun ist nur durch Untersuchung der durch die Esse entweichenden Verbrennungsgase („Rauchgase") und Feststellung der Temperatur derselben zu ermöglichen. Durch eine solche Untersuchung erst ist man im Stande verbessernd einzuwirken.

Wir haben deshalb hier zunächst die technischen Methoden zur Untersuchung der Rauchgase und zur Ermittelung hoher Temperaturen zu besprechen, dann die aus den erhaltenen Resultaten zu ziehenden Schlüsse zu erörtern.

Rauchgasanalyse. Zur Gasanalyse sind längst gute, ja sehr gute Methoden bekannt, z. B. die von *Bunsen* ausgearbeiteten gasometrischen Methoden. So grossen Wert sie aber für wissenschaftliche Untersuchungen anerkanntermassen besitzen, sind sie doch zum mindesten zeitraubend und schon deshalb für die Industrie, besonders hier, wo es auf möglichst rasche Entscheidung über die Art des Weiterfeuerns ankommt, nicht zweckentsprechend. Eine technisch verwendbare Analyse muss, selbst auf Kosten der äussersten Genauigkeit, in kurzer Zeit zu vollenden sein, hier speciell in so kurzer Zeit, dass grössere Druck- und Temperaturschwankungen in dieser Zeit nicht vorkommen, wodurch man den grossen Vorteil erreicht, Temperatur und Druck vernachlässigen zu können.

Es sind nun für die Technik in neuerer Zeit eine Reihe von Methoden für Rauchgasanalysen ausgearbeitet worden, die gestatten, die erforderlichen Bestimmungen in sehr kurzer Zeit durchzuführen. Die Apparate, die für technische Gasanalyse benützt werden, sind zunächst und für die meisten Fälle ausreichend der *Orsat*'sche Apparat, dann die *Bunte*'sche Gasburette und die *Hempel*'schen Gaspipetten. (Abbildung und Beschreibung vgl. *Medicus, kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse*, sowie die grösseren Werke über technische Gas-

analyse: *Winkler*, *Industriegase*; *Winkler*, *Lehrbuch der techn. Gasanalyse*; *Hempel*, *Gasometrische Methoden*, ferner die betr. Abschnitte in *Post*, *chemisch-technische Analyse* und *Böckmann*, *chemisch-technische Untersuchungsmethoden*).

Zur Entnahme der Gase aus den Oefen, Essen etc. dienen Saugrohre aus Eisen, besser aus Glas oder Porzellan, die nöthigenfalls unter Anbringung von Kühlvorrichtungen passend befestigt oder eingemauert werden. Die Gase werden in Aspiratoren aufgefangen; zweckmässig haben sich mir besonders die *Thörner*'schen Röhren erwiesen, in denen das Gas ohne Sperrflüssigkeit aufbewahrt werden kann. Die einzelnen Bestandteile der Rauchgase werden dann, unter Verwendung von Wasser als Sperr- und Druckflüssigkeit, in einem abgemessenen Gasvolum durch successive Absorption mittelst geeigneter Absorptionsmittel bestimmt. Beim *Orsat*'schen Apparate zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd z. B. bestimmt man zunächst durch Absorption mittelst Kalilauge die Kohlensäure, dann mittelst Pyrogallolkali's oder Phosphors den Sauerstoff und zuletzt durch (ammoniakalische oder salzsaure) Kupferchlorürlösung das Kohlenoxyd.

In den meisten Fällen genügt bei den Rauchgasen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff; die Summe derselben soll bei Steinkohlenfeuerungen 19,5 bis 20,5 betragen; trifft dies nicht zu, so ist zunächst die Analyse zu wiederholen. Erhält man nun dasselbe abweichende Resultat, so enthalten die Gase grössere Mengen brennbarer Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe) und die Feuerung ist fehlerhaft. Zur Konstatierung ist nun zunächst Kohlenoxyd zu bestimmen. Diese Bestimmungen genügen bei mageren Kohlen und Koks; der nicht absorbierte Gasrest wird als Stickstoff berechnet. Bei wasserstoffreichen Brennstoffen leitet man zunächst ein bestimmtes Quantum der Gase durch ein Rohr mit Asbest zur Russbestimmung (s. u.), dann durch ein Chlorcalciumrohr zur Feuchtigkeitsbestimmung und bestimmt in dem so aufgefangenen Gase zunächst Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, wie oben, dann Wasserstoff durch Verbrennung unter Ueberleiten über Palladiumdraht (oder Palladiumasbest; nach Zumischung von Luft) und schliesslich Methan mittelst Verpuffung durch den elektrischen Funken (auch nach Zumischung von Luft). Die Volumkontraktionen (bei Methan nach Absorption der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäure) geben die Wasserstoff- und Methanmengen. Der Gasrest ist Stickstoff. — Nach *Fischer* erhält man genauere Resultate in der Weise, dass man mit Hilfe eines Glockengasometers möglichst gleichmässig

stündlich 10—12 l der Gase so ansaugt, dass sie zunächst durch ein Rohr mit Asbest (zur Russbestimmung), dann durch Kaliapparat und Chlorcalciumrohr, durch ein kurzes Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd, wieder durch Chlorcalciumrohr (Wasserstoff) und Kaliapparat (CO), schliesslich durch eine Experimentiergasuhr gehen. — Nach *Minary's* Vorschlage führt man die Russbestimmung in der Weise aus, dass man die Gase durch ein mit einer 20 cm langen Asbestschicht beschicktes Rohr ansaugt, den abgesetzten Russ im Sauerstoffstrom verbrennt und die Menge desselben aus der gebildeten Kohlensäure berechnet.)

Temperaturbestimmungen; Pyrometrie. Zur Bestimmung von Temperaturen in Heizraum, Esse etc. bis 250° können gewöhnliche Quecksilberthermometer benutzt werden, für Temperaturen bis 350° nimmt man solche mit Stickstofffüllung. Verwendet werden lange „Stockthermometer" (80—120 cm), die auch durch dicke Mauern eingebracht werden können. Sie sind zum Schutze gegen zu raschen Temperaturwechsel in Metallfassungen eingeschlossen. Wo senkrechte Einführung nicht möglich, benutzt man gebogene „Winkelthermometer". Ist es nicht möglich, ein Thermometer direkt einzubringen oder würde dasselbe durch das erhitzte Material zu sehr leiden, so bedient man sich der sog. „Hilfskörper", Metallkörper aus Kupfer oder Eisen, mit schräg eingebohrter Höhlung und quer durchbohrtem Kopfe. Sie werden in den Heizraum an einem Drahte eingehängt oder mittelst einer durch den Kopf geschobenen Eisenstange eingeführt, nachdem die Höhlung zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wurde; haben sie nach 10—15 Minuten die Temperatur des Heizraumes angenommen, so zieht man sie rasch heraus und bestimmt mittelst eines (vorgewärmten) Thermometers die Temperatur der Höhlung.

Die zur Bestimmung höherer Temperatur dienenden Methoden nennt man pyrometrische Methoden; die geeigneten Apparate Pyrometer. Hier kommt zunächst in Betracht das Luftthermometer, bei dem die durch Erhöhung der Temperatur verursachte Druckänderung einer im Thermometergefäss eingeschlossenen Luftmenge gemessen wird. Das bekannte *Jolly*'sche Luftthermometer ist für Verwendung in der Praxis, wo es sich um grosse Temperaturintervalle handelt, nicht geeignet; es müsste entweder die Manometerröhre (für 273° = 760 mm) zu lang sein oder es würde bei Anwendung einer geschlossenen Manometerröhre die Grösse des Ausschlags mit steigender Temperatur immer geringer werden. Ein „Luftpyrometer", das für die Praxis geeignet sein soll, hat *Wiborgh* konstruiert, das auf folgendem Prinzip beruht. Man lässt die in der Thermometerkugel (bei

der Beobachtung im Feuerraum befindlich) eingeschlossene Luft sich ausdehnen und frei entweichen; dann wird zu dem restigen Luftvolum aus einer zweiten (ausserhalb befindlichen) Kugel ein bestimmtes Luftvolum von bekannter Temperatur eingepresst, das sich auf die zu messende Temperatur erwärmt. Der am Manometer abzulesende Druck nun, der erforderlich ist, um die jetzt eingeschlossene Luft auf das ursprüngliche Volum zusammenzupressen, dient als Mass für die gesuchte Temperatur.

Eine andere pyrometrische Methode beruht auf Schmelzpunktsbestimmungen. Sollen nur von Zeit zu Zeit die Temperaturen innerhalb gewisser Intervalle annähernd bestimmt werden, so verwendet man Körper von bekanntem Schmelzpunkte, die sog. „Pyroskope“; man bringt eine Reihe derselben in den Ofen und beobachtet nach einiger Zeit, welche schon geschmolzen und welche noch ungeschmolzen sind. Für niedere Temperaturen z. B. verwendet man reine Metalle in folgender Reihe:

	Schmelzp.		Schmelzp.
Zinn . . .	230° C.	Zink	412° C.
Wismuth . .	260°	Antimon . .	432°.
Blei	330°		

Wäre Zink geschmolzen, Antimon nicht geschmolzen, so läge die Temperatur zwischen 412 und 432°. Legierungen dieser Metalle sind nicht zu brauchen wegen Neigung zu Entmischung und wegen Leichtoxydierbarkeit. Dagegen haben sich zur Bestimmung höherer Temperaturen die sog. *Prinsep*'schen Legierungen bewährt, Legierungen von Silber und Gold, Gold und Platin. Die Werte für diese Legierungen sind:

Gewichtsprozente		Schmelzpunkt	Gewichtsprozente		Schmelzpunkt
Silber	Gold	° C.	Gold	Platin	° C.
100	—	954	70	30	1255
80	20	975	65	35	1285
60	40	995	60	40	1320
40	60	1020	55	45	1350
20	80	1045	50	50	1385
—	100	1075	45	55	1420
Gold	Platin		40	60	1460
			35	65	1495
100	—	1075	30	70	1535
95	5	1100	25	75	1570
90	10	1130	20	80	1610
85	15	1160	15	85	1650
80	20	1190	10	90	1690
75	25	1220	5	95	1730
			—	100	1775.

Zur Ausführung der Versuche verwendet man kleine Blechabschnitte dieser Legierungen, die man in die Gruben einer Platte aus feuerfestem Material legt und so in den Ofen einführt. Nach einiger Zeit beobachtet man, welche Abschnitte geschmolzen, welche noch ungeschmolzen sind.

Fig. 15.

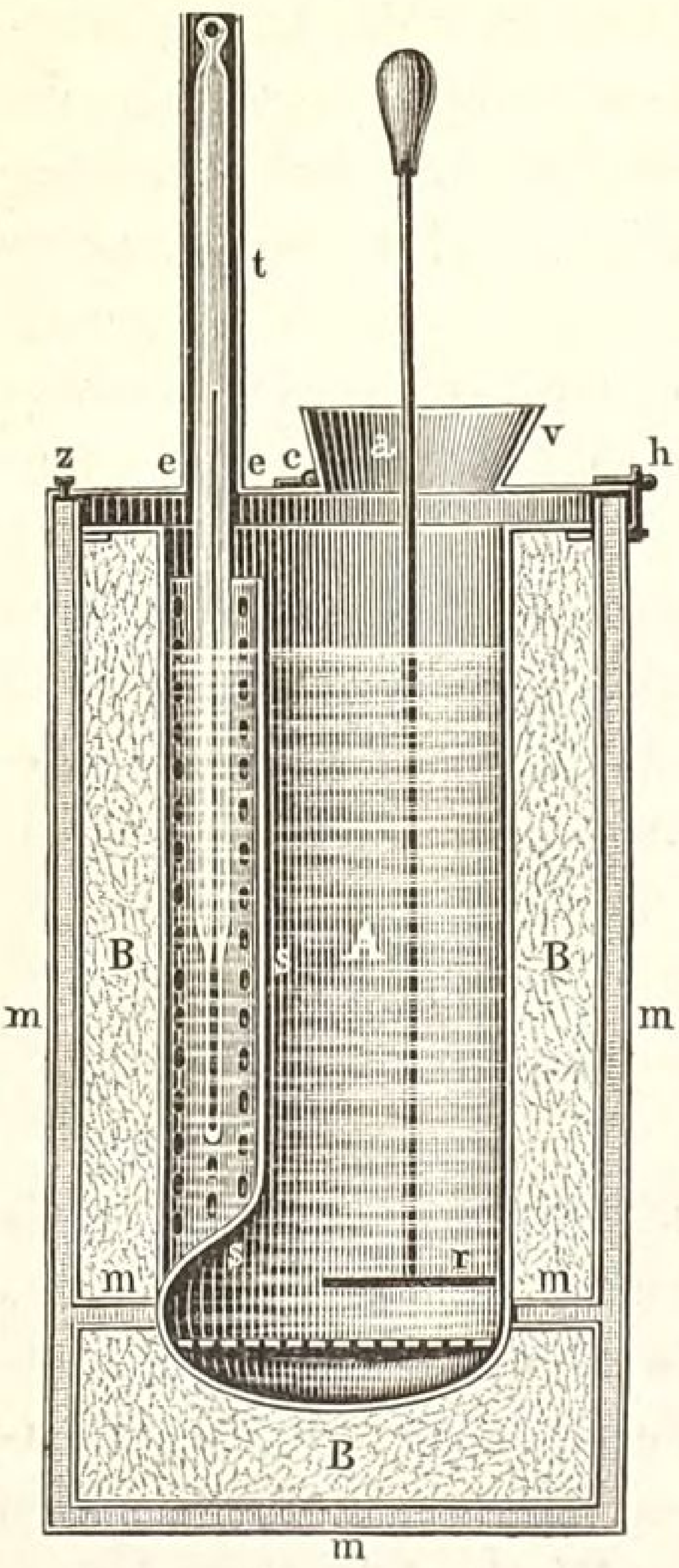
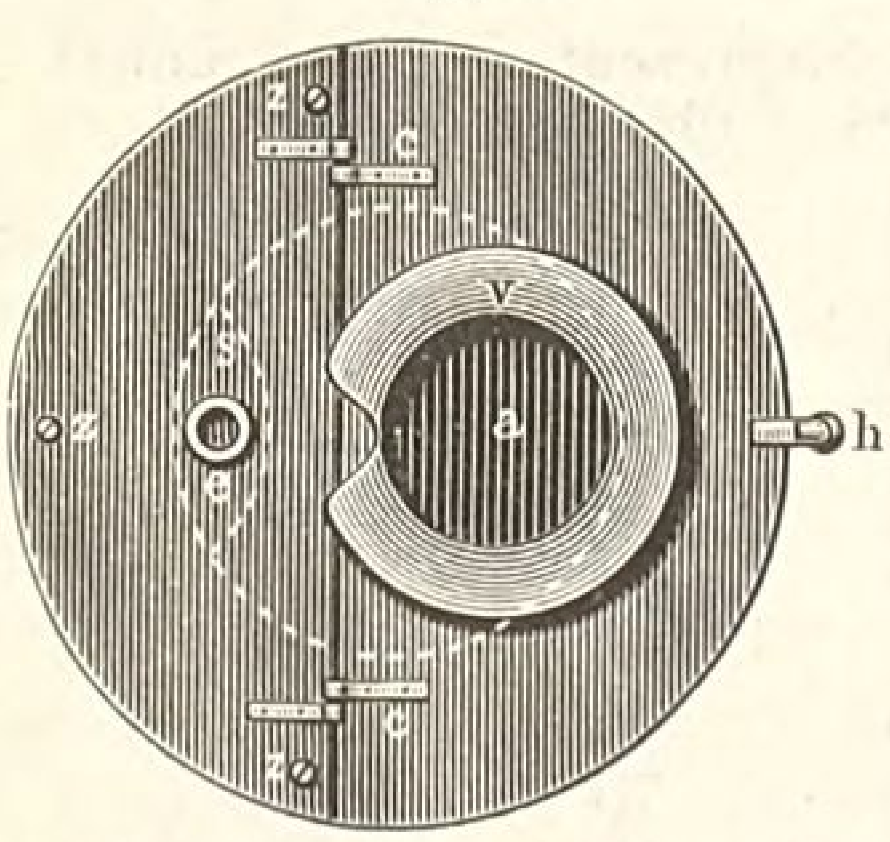


Fig. 16.



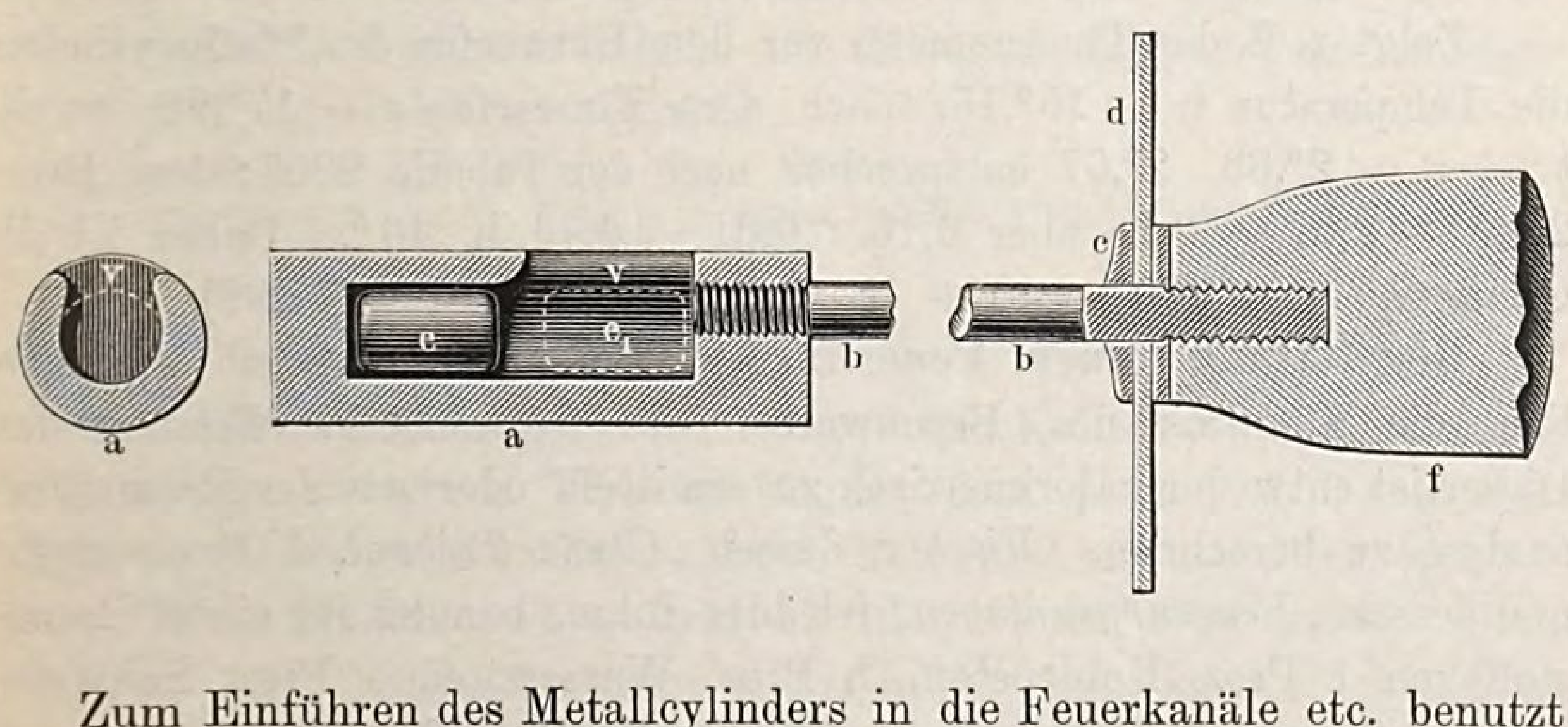
Für ganz hohe, in der keramischen Technik vorkommende Temperaturen benutzt man nach *C. Bischoff* und *H. Seger* Thonkegel aus Thonmischungen bekannter Zusammensetzung und verschiedener Schmelzbarkeit. *Seger* hat solche Normalkegel (Tetraeder) aus Glasurgemischen hergestellt, die aus Feldspath, Marmor, Quarz und Zettlitzer Kaolin in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind und in einer Reihe von 35 Kegeln Temperaturen von etwa 1145 ^{0} bis zu der höchsten Glut des Porzellanfeuers in Intervallen von je etwa 30 ^{0} zu messen gestatten. Bei der Verwendung werden die betr. Kegel in der Nähe eines Schauloches in Ofen aufgestellt; man sieht dann, wenn die Hitze im Raum der Schmelztemperatur des Kegels sich nähert, zunächst die Spitze desselben sich neigen und allmählich den Kegel niederschmelzen.

Gut bewährt haben sich die elektrischen Widerstands-Pyrometer. Sie beruhen darauf, dass der Leitungswiderstand eines metallischen Leiters mit der Temperatur wächst. Das meist verwendete *Siemens*'sche Pyrometer ist so angeordnet, dass der elektrische Widerstand eines der Hitze ausgesetzten Platindrahtes mittelst eines Differentialvoltameters gemessen wird. Neuerdings hat *F. Braun* ein auf gleichem Prinzip beruhendes Pyrometer hergestellt, bei dem die Widerstandsänderung mit einer *Wheatstone*'schen Brücke ermittelt wird.

Schliesslich seien die Kaloripyrometer oder Wasserpyro-

meter besprochen. Ihre Anwendung beruht darauf, dass man die Temperatur eines Metallstückes (Eisen oder Platin) messen kann dadurch, dass man die Wärmemenge misst, die es beim Ablöschen an Wasser abgiebt. Näher beschrieben sei hier das *F. Fischer*'sche Wasserpyrometer (Abb. 15—18; *Muspratt*). Das Kalorimetergefäss (Fig. 15) ist aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbestpappe ausgekleidet. Oben ist dasselbe so geformt, dass der starke Rand des aus dünnem versilbertem Kupferblech hergestellten Gefässes A sicher aufliegt; an der Berührungsstelle beider wird passend ein dünner Asbest- oder Gummiring eingelegt, die Fuge wird durch Lack wasserdicht geschlossen. Ein Asbestring m hält den untern Teil des Gefässes A fest. Der Siebboden n verhütet, dass der eingeworfene Metallcylinder auf den gewölbten Boden des Gefässes fällt und dadurch zu Wärmeverlusten Veranlassung giebt. Eine mit zahlreichen Oeffnungen versehene Blechhülse s sichert den untern Teil des Thermometers t (verkürzt gezeichnet), während der obere Teil desselben durch eine geschlitzte Messinghülse geschützt wird. Der Teil des Deckels (Fig. 16), welcher das Thermometer trägt, ist durch Schrauben z befestigt, der durch Gelenke c damit verbundene Teil kann durch einen Haken h gehalten werden. Die Einwurföffnung a ist mit einem, dem Thermometer gegenüber ausgeschnittenen Trichterrand versehen, welcher zur Vermeidung der Berührung durch den glühenden Cylinder mit Asbestpapier ausgekleidet werden kann. Der Raum zwischen beiden Gefässen A und B wird mit leichten Federn (Daunen) gefüllt.

Fig. 17. Fig. 18.



Zum Einführen des Metallcylinders in die Feuerkanäle etc. benutzt man einen mit entsprechendem Ausschnitt versehenen eisernen Behälter a (Fig. 17 und 18), an dessen etwa 0,5 m langen Stiel b ein Holz-

griff f geschraubt wird, womit gleichzeitig die Asbestscheibe d gegen den Metallring c festgehalten wird. Diese Asbestpappe schützt die Hand vor zu arger Hitze und erleichtert die ganze Handhabung der Vorrichtung. Die scharfen Kanten des Metallcylinders e sind etwas abgerundet, um das Einwerfen in das Wassergefäss zu erleichtern.

Bei der Ausführung des kalorimetrischen Versuches legt man den Cylinder e durch die Oeffnung v in den Halter a ein, setzt diesen Teil der zu messenden Temperatur aus, fasst dann mit der linken Hand den Elfenbeinknopf des Rührers a (Fig. 15), mit der rechten den Griff f (Fig. 18), bringt rasch durch leichten Ruck den Cylinder e in die Lage e' und lässt ihn durch halbe Drehung der rechten Hand in das Wassergefäss A fallen, bewegt den Rührer auf und ab und liest ab, sobald das Thermometer die höchste Temperatur zeigt.

Bei Verwendung eines 20 g schweren Platincylinders verwendet man ein kleineres Kalorimetergefäss und soviel Wasser, dass der Gesamtwasserwert 125 g Wasser entspricht. Für Eisencylinder nimmt man passend ein grösseres Gefäss von 250 g Wasserwert. Die gesuchte Temperatur ergiebt sich für 250 g Wasserwert und 20 g Metall aus folgender von *F. Fischer* gegebener Tabelle.

T.	Bei 250 g Wasserwert u. 20 g Metall ist t−t' für Eisen	für Platin	Differenz für je 10° für Eisen	für Platin
400°	3,8	1,09	0,12	0,03
500	5,0	1,39	0,13	0,03
600	6,3	1,70	0,14	0,03
700	7,7	2,01	0,15	0,03
800	9,2	2,34	0,17	0,03
900	10,9	2,67	0,18	0,04.
1000	12,7	3,02		

Zeigt z. B. das Thermometer vor dem Einwerfen des Platincylinders die Temperatur t, = 15°,15, nach dem Einwerfen t = 17°,98, so ist t — t, = 2°,83. 2°,67 entsprechen nach der Tabelle 900°; dem Reste 2,83 — 2,67 = 0,16 aber 0,16 : 0,04 = 4, d. h. 40°. Daher ist die Ofentemperatur 900 + 40 + 18 = 958. (18 ist t = 17,98).

Beurteilung einer Feuerung. Hierzu ist zunächst erforderlich die Kenntnis des Brennwertes des verwendeten Brennstoffes. Dieser ist entweder kalorimetrisch zu ermitteln oder aus der Elementaranalyse zu berechnen. *Fischer*, dessen „*Chem. Technol. d. Brennstoffe*“ und dessen „*Feuerungsanlagen*“ ich hier folge, benutzt für einen Brennstoff von c Proz. Kohlenstoff, h Proz. Wasserstoff, s Proz. Schwefel, o Proz. Sauerstoff und w Proz. Wasser die Formel

$$W = \frac{8100\,c + 28\,800\,(h - \frac{1}{8}\,o) + 2500\,s - 600\,w}{100}.$$

Aus der chemischen Zusammensetzung ergiebt sich die zur Verbrennung eines Kilogramms der Kohle erforderliche Sauerstoff- resp. Luftmenge nach den Formeln (vgl. *Fischer, Chem. Technol. d. Brennstoffe).*

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{2{,}667\,c + 8\,h + s - o}{100}\ \text{Kilogr.} \\ \text{oder}\ \dfrac{2{,}667\,c + 8\,h + s - o}{100\,.\,1{,}43}\ \text{Kubikm.}\end{array}\right\}\ \text{Sauerstoff}$$

$$\text{oder}\ \frac{2{,}667\,c + 8\,h + s - o}{21\,.\,1{,}43}\ \text{Kubikm. Luft (von 21 \% O).}$$

Es ist nun zu bestimmen die Zusammensetzung und die Temperatur der abziehenden Rauchgase (in selbstverständlich öfter zu wiederholenden Versuchen).

Ergab die Gasanalyse (im Durchschnitt der Versuche) k Proz. Kohlensäure, o Proz. Sauerstoff und n Proz. Stickstoff, so ist das Verhältnis v der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen (L), wenn die Verbrennungsluft x Proz. Sauerstoff und z Proz. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x - (zo : n)} = \frac{n}{n - (zo : x)}\ \text{bezieh.}\ \frac{21}{21 - (79\,o : n)}$$

bei 21 Proz. Sauerstoff; 1 kg der Kohle mit c Proz. Kohlenstoff (nach Abzug des etwaigen Gehaltes der Asche und Schlacken an unverbranntem Kohlenstoff) giebt = 1,854 c : 100 = K cbm Kohlensäure (von 0° und 760 mm), K o : k = O cbm Sauerstoff und K n : k = N cbm Stickstoff. Die Menge W des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus den Wassergehalt der Kohle (0,01 w), dem durch Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten (0,09 h) und dem in der Verbrennungsluft enthaltenen (v L f). Die Gesamtmenge der Verbrennungsgase von 1 kg Kohle ist somit:

$$K + \frac{K\,(o + n)}{k} + \frac{2\,s}{286{,}4} + \frac{W}{0{,}805}\ \text{cbm von 0° und 760 mm}$$

$$\text{oder}\ \frac{2{,}667\,c}{100} + 1{,}43\,O + 1{,}257\,N + \frac{2\,s}{100} + W\ \text{Kilogr.}$$

Enthalten die Rauchgase Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe neben Kohlensäure, so ist zu berücksichtigen, dass je 1 cbm dieser Gase 0,5395 kg Kohlenstoff enthält. Ergab nun die Analyse k Proz. Kohlensäure, d Proz. Kohlenoxyd, m Proz. Methan, h Proz. Wasserstoff, o Proz. Sauerstoff und n Proz. Stickstoff, sowie in 1 cbm r kg Kohlenstoff als Russ, so enthält 1 cbm dieser Gase

$$\frac{(k + d + m)\ 0{,}5395}{100} + r\ \text{Kilogr. Kohlenstoff}$$

und 1 Kilogr. Kohle giebt

$$\frac{c}{(k + d + m)\,0{,}5395 + r} = G \text{ cbm trockner Gase,}$$

darin

Gk : 100 = K cbm Kohlensäure,
Kd : k oder Gd : 100 Kohlenoxyd,
Gm : 100 Methan, Gh : 100 Wasserstoff,
Go : 100 Sauerstoff und Gn : 100 Stickstoff.

Die Menge des Russes ist meist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Schweflige Säure und Wasserdampf werden wie vorhin berechnet. Das Gewicht dieser Gase findet sich leicht aus folgender nach *Regnault* von *Fischer* zusammengestellter Tabelle (in der die spezif. Wärmen der Kohlensäure für höhere Temperaturen berechnet, also nur Näherungswerte sind):

		Spez. Wärme	Gew. von 1 cbm	Spezif. W. von 1 cbm
Kohlensäure von	10—150°	0,2091	1,9781	0,414
	200	0,2156	—	0,427
	250	0,2220	—	0,439
	300	0,2281	—	0,451
	350	0,2341	—	0,463
	1000	0,2891	—	0,572
	1500	0,318	—	0,629
	2000	0,329	—	0,651
Kohlenoxyd		0,2450	1,2593	0,308
Sauerstoff		0,2175	1,4303	0,311
Stickstoff		0,2438	1,2566	0,306
Wasserstoff		3,4090	0,0896	0,305
Wasserdampf		0,4805	0,8048	0,387
Methan		0,5929	0,716	0,424
Schweflige Säure		0,1553	2,846	0,445.

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur ergiebt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spezif. Wärme und dem Temperaturüberschuss der Gase über die Verbrennungsluft.

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergiebt sich aus dem Brennwert der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandteile (CO, CH_4, Russ) der Rauchgase.

Fischer erläutert diese Berechnung durch folgende 2 Beispiele: Die verwendete Kohle enthalte 80 % Kohlenstoff, 4 % Wasserstoff, 8 % Sauerstoff, 3 % Schwefel und 3 % Wasser. Ihr Brennwert ist sonach 7376 W.E. 1 kg erfordert 2,393 kg oder 1,673 cbm Sauerstoff, sonach 7,97 cbm Luft.

Die Untersuchung der Rauchgase ergebe zunächst im Durchschnitt

CO^2 15% O 5% N 80%.

Die in die Feuerung eintretende Luft habe 20 ° und sei mit Wasserdampf gesättigt, so dass f = 0,017 Kilogr.; die Asche enthalte zu vernachlässigende Mengen unverbrannter Kohle. Dann ergab 1 Kilogr. Kohle 1,854 . 0,8 = 1,483 cbm Kohlensäure, 0,494 cbm Sauerstoff und 7,909 cbm Stickstoff, zusammen 9,886 cbm trockner Gase; dieselbe Zahl wird nach der Formel c : (k . 0,5395) oder 80 : (15 . 0,5395) erhalten. Das Verhältnis der gebrauchten zur theoretisch erforderlichen Luftmenge ist v = 1,31. Die Menge des Wasserdampfes ist = 0,03 + 0,36 + (7,97 . 1,31 . 0,017) = 0,567 Kilogr. = 0,795 cbm. Der Wärmeverlust beträgt sonach für 1 Kilogr. Kohle:

	cbm	(320—20) spez. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure	1,483	139	206 W.E.
Sauerstoff	0,494	93	46
Stickstoff	7,909	92	727
Schweflige Säure	0,014	133	2
Wasserdampf	0,705	116	82
	10,605		1063 W.E.

Der Gesamtwärmeverlust ist somit etwa 14 % des Gesamtbrennwertes.

Bei sonst gleichen Bedingungen ergebe die Untersuchung der Rauchgase einer schlechten Feuerung in 1 cbm 0,0011 kg Kohlenstoff als Russ und

Kohlensäure	15	20 Proz.	Wasserstoff	1
Kohlenoxyd	4		Sauerstoff	2
Methan	1		Stickstoff	77.

Für je 100 kg Kohlen seien 2,5 kg Herdrückstände mit 20 Proz. unverbranntem Kohlenstoff erhalten, so dass von 1 kg Kohle statt 0,80 nur 0,795 kg Kohlenstoff in die Rauchgase übergegangen sind und

$$1 \text{ kg Kohle} = \frac{0{,}795}{(0{,}2 \,.\, 0{,}5395 + 0{,}0011)} = 7{,}294 \text{ cbm trockne Rauchgase}$$

gegeben hat und darin 1,094 cbm Kohlensäure, 0,292 cbm Kohlenoxyd, 0,073 cbm Methan, 0,073 cbm Wasserstoff, 0,146 cbm Sauerstoff, 5,616 cbm Stickstoff und 0,008 kg Russ. 1 Liter Methan enthält 2 Liter Wasserstoff, es entweichen somit 0,219 Liter oder 0,02 kg, also die Hälfte des Wasserstoffs unverbrannt, so dass die Rauchgase nur 0,37 kg oder 0,46 cbm Wasserdampf enthalten und sich durch die höhere Temperatur der Gase ein Wärmeverlust ergiebt von:

	cbm	320—20) spez. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure	1,094	139	152 W.E.
Kohlenoxyd	0,292	93	27
Methan	0,073	127	9
Wasserstoff	0,073	92	7
Sauerstoff	0,146	93	14
Stickstoff	5,616	92	517
Wasser	0,46	116	53
			779 W.E.

Der Wärmeverlust durch unvollkommene Verbrennung ergiebt sich für 1 kg Kohle zu

	cbm	kg	Brennwert
Kohlenoxyd	0,292	0,368	893 W.E.
Methan	0,073	0,052	620
Wasserstoff	0,073	0,0065	187
Russ	—	0,008	65
Kohlenstoff der Heerdrückstände	--	0,005	40
			1805 W.E.

Richtige Ausnutzung der Brennstoffe. Dass ein Brennstoff am besten ausgenutzt wird, wenn er durch möglichst wenig Luft (durch richtige Regelung der Luftzufuhr und des Zuges, richtige Schüttung und Nachfüllung des Brennstoffes etc.) möglichst vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, ist bereits früher erörtert worden. Es handelt sich nun, wie *Bunte* mit Recht betont, in vielen Fällen der Praxis weniger um die Auswahl und Bewertung verschiedener Brennstoffe, als vielmehr darum, mit einem vorhandenen, dem ortsbilligsten Brennstoffe, die höchste Leistung zu erzielen. Fassen wir die einzelnen Verluste zusammen, so finden wir, dass in den allermeisten Fällen der weitaus grösste Verlust auf die mit höherer Temperatur entweichenden Rauchgase trifft. Die Grösse des Verlustes ist unmittelbar abhängig von dem Kohlensäuregehalte der Rauchgase: er ist um so grösser, je weniger Kohlensäure die Rauchgase enthalten, je grösser also der Luftüberschuss ist, mit dem die Feuerung betrieben wird; er ist um so kleiner, je mehr sich die zur Verbrennung verbrauchte Luftmenge der theoretisch notwendigen nähert.

Für die Beziehungen nun zwischen Kohlensäuregehalt der Rauchgase und der Wärmeausnutzung giebt *Bunte* folgende Betrachtung: Denken wir uns in einem abgeschlossenen Volumen von 100 cbm Luft 0,536 kg Kohle (reinen Kohlenstoff, etwa Holzkohle) zu Kohlensäure verbrannt, so enthält die Verbrennungsluft 1 cbm CO^2 oder 1 Proz. Kohlensäure. Bei der Bildung dieser Kohlensäuremenge ist eine gewisse Menge Wärme frei geworden, welche die Temperatur des Gases, welche anfänglich 0 ^{0} C gewesen sein soll, erhöht hat. Diese Tempe-

raturerhöhung lässt sich leicht berechnen aus der entwickelten Wärme 8080 . 0,536 = 4343 W.E. dividiert durch die Wärmekapazität von 100 cbm Luft 100 . 0,31 = 31.

Es ergiebt sich $\frac{4343}{31} = 141^{0}$ C. Wenn wir in gleicher Weise, wie vorhin, die doppelte Menge Kohle in 100 cbm Gas verbrennen, so erhalten wir ein Gas mit 2 Proz. Kohlensäure, und durch die Verbrennungswärme wird die Temperatur um etwa den gleichen Betrag ansteigen. Die Temperatursteigerung ist thatsächlich eine etwas geringere, weil mit dem zunehmenden Kohlensäuregehalt der Luft die Wärmekapazität sich erhöht. Bei genauer Rechnung erhalten wir bei 2 % CO^2 eine Temperatursteigerung von 0 auf 281 °. Fahren wir nun in gleicher Weise fort, so erhalten wir für jeden Kohlensäuregehalt der Verbrennungsluft eine gewisse Temperatur T, die sog. Anfangstemperatur, welche in der folgenden Tabelle für 1 bis 19 % CO^2 für reine Holzkohle gegeben ist:

Kohlensäure-gehalt	Anfangs-temperatur	Differenz für 0,1% CO^2 etwa ±	Kohlensäure-gehalt	Anfangs-temperatur	Differenz für 0,1% CO^2 etwa ±
1%	141		11%	1490	
		14			13
2 „	281		12 „	1620	
		14			13
3 „	419		13 „	1750	
		14			13
4 „	557		14 „	1680	
		14			13
5 „	694		15 „	2005	
		14			12
6 „	830		16 „	2130	
		13			12
7 „	962		17 „	2255	
		13			12
8 „	1096		18 „	2375	
		13			12
9 „	1229		19 „	2500	
		13			
10 „	1360				

Diese in der Tabelle angeschriebenen Anfangstemperaturen sind für uns, wie aus der Ableitung deutlich hervorgeht, gewissermassen nur eine Form des Ausdrucks, mit der die Temperatursteigerung bezeichnet werden soll, welche durch die Verteilung der gesamten Verbrennungswärme auf die Verbrennungsprodukte hervorgebracht werden kann. Ob diese Temperaturen wirklich erreicht werden, ist zunächst für unsere Betrachtungen gleichgiltig, da sie nur Rechnungselemente sind, um das Verhältnis der gesamten entwickelten Wärme zu der in den Rauchgasen entweichenden festzustellen. Aus der Differenz der entwickelten Wärme und dem Wärmeverlust durch die Rauchgase ergiebt sich dann unmittelbar die Ausnutzung, d. h. diejenige Wärme, welche an den Heizkörper, etwa einen Dampfkessel oder einen Gasretortenofen, abgegeben worden ist: diese letztere ist offenbar abhängig von dem Temperaturgefälle zwischen Anfangstemperatur T und der Abgangstempe-

ratur der Rauchgase t. Hienach lässt sich der Wärmeverlust durch die Rauchgase allgemein darstellen durch den Bruch $\frac{t}{T}$; der an die Feuerung abgegebene Wärmebetrag, die Ausnutzung $\frac{T-t}{T}$.

Nehmen wir z. B. an, wir hätten Rauchgase von einem Kohlensäuregehalt von 5 Proz. (T = 694) und eine Abgangstemperatur (bezw. einen Temperaturüberschuss über die äussere Luft) von 300 ° (t = 300), so ergiebt sich der Wärmeverlust durch die Rauchgase V zu 43 Proz.

$$\left(V = \frac{t}{T} = \frac{300}{694} = 0{,}43\right)$$

oder wenn wir Rauchgase mit 10 Proz. CO^2 und 300 ° C beobachtet haben, so ergiebt die Formel einen Wärmeverlust von

$$\left(V = \frac{t}{T} = \frac{300}{1361} = 0{,}22\right) = 22 \text{ Proz.}$$

Ebenso für jeden beliebigen anderen Kohlensäuregehalt oder Abgangstemperatur, z. B. bei Gasretortenöfen mit Rostfeuerung:

$$CO^2 \text{ 10 Proz., } t = 800^0 \text{ ergiebt sich: } V = \frac{800}{1360} = 49 \text{ Proz.,}$$

oder CO^2 = 15 Proz. (Gasfeuerung), t = 800 ergiebt sich V = 40 Proz. $\left(\frac{t}{T} = \frac{800}{2000} = 0{,}4\right)$. 17 Proz. Kohlensäure giebt nur etwa 35 Proz. Verlust.

Für Koks stimmten bei Versuchen die so ermittelten Zahlen mit den auf andrem Wege erhaltenen für praktische Zwecke genügend überein; für Steinkohlen werden auch innerhalb gewisser Grenzen brauchbare Zahlen erhalten werden, auf denen sich Aenderungen der Bedienungsweise der Feuerung (Regelung des Luftzutrittes u. s. w.) aufbauen lassen.

Abhängig bleiben wir immer vom Geschick und der Aufmerksamkeit des Heizers. Mit einem und demselben Heizmaterial erhält man z. B. heute bei aufmerksamer Bedienung eine achtfache Verdampfung, morgen bei mangelhafter Besorgung nur eine siebenfache. Trotz dieses Umstandes bleibt selbstverständlich die Pflicht richtiger Ueberwachung der Feuerung für den Chemiker bestehen.

L i t t e r a t u r ü b e r B r e n n s t o f f e u n d H e i z u n g: *Fischer*, chem. Technologie der Brennstoffe. — *Fischer*, Feuerungsanlagen. — *Schwackhöfer*, Technologie der Wärme und des Wassers. — Ferner die betreffenden Abschnitte in *Schnabel*, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde.

LEUCHTSTOFFE, BELEUCHTUNG.

Allgemeines. Ehe wir zur Besprechung der einzelnen Leuchtstoffe und ihrer Anwendung übergehen, seien einige Worte gegeben über das Wesen der Flamme, bezw. über die Frage, warum gewisse Flammen leuchten.

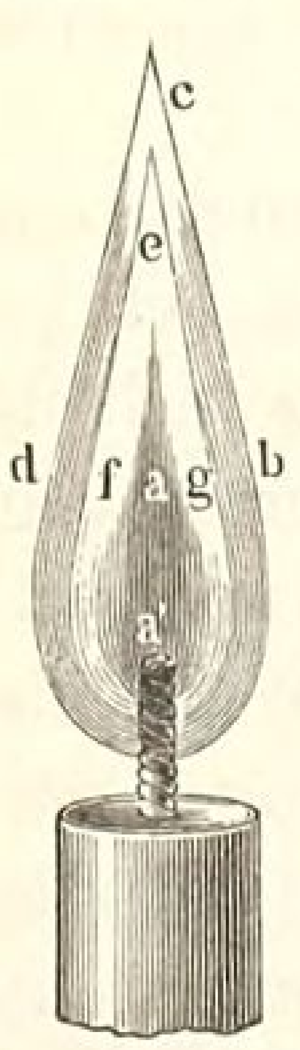
Die Erscheinungen der Wärme- und Lichtausstrahlung sind so zu erklären, dass die Wärme- und Lichtquelle als Sitz äusserst heftiger molekularer Erschütterungen anzusehen ist, von welchen aus sich die Bewegung auf die umgebenden Aethermassen überträgt, deren Schwingungen und Stösse dann in uns die Empfindung von Wärme und Licht hervorrufen. Mit dem Steigen der Temperatur wird die Weite der Molekularoscillationen vergrössert, die Dauer der Schwingungen verkürzt. Deshalb ist die Farbe des beginnenden Glühens rot; bei steigender Temperatur treten Strahlen immer höherer Brechbarkeit zu, durch deren Vereinigung die verschiedenen Stufen des Gelb- und Weissglühens hervorgebracht werden. (Für die meisten Körper liegt die Temperatur des beginnenden Rotglühens bei etwa 525 °; die Grenze der Rot- und Gelbglut liegt etwa bei 1000 °; das Weissglühen beginnt etwa bei 1200—1300 °; die stärkste Weissglut liegt bei 1500—1600 °.)

Lassen wir nun chemische Reaktionen vor sich gehen, bei denen grosse Wärmeentwicklung vor sich geht, hohe pyrometrische Effekte erzielt werden, so sind wir im Stande, dadurch Licht zu erzeugen. Es beruht sonach die Beleuchtung darauf, dass Körper, auf höhere Temperaturen erhitzt, erglühen und Licht ausstrahlen. Je dichter ein erhitzter Körper, desto stärker in der Regel die Lichtentwicklung; feste Körper leuchten stärker als Gase und Dämpfe unter niederem Druck.

Das Erhitzen dieser festen Körper geschieht in der Regel durch Verbrennen gas- oder dampfförmiger Körper, d. h. durch die bei der Verbrennung derselben auftretende Wärme. (Die elektrische Beleuchtung, bei der Elektrizität in Wärme, resp. Licht umgesetzt wird, soll später eigens kurz besprochen werden.)

Entweder werden feste Körper in nichtleuchtenden Gasen erhitzt, z. B. bei Beleuchtung mit Wassergas die *Fahnejhelm*'schen Magnesiakämme, im Knallgasgebläse die Zirkonstifte, oder es werden, wie meistens der Fall, kohlenstoffhaltige Gase oder Dämpfe benutzt, die dann beim Verbrennen selbst Kohlenstoff ausscheiden, welcher durch die hohe Temperatur zum Glühen erhitzt leuchtet. Im ersteren Falle liefern die verbrennenden Gase nur die Hitze, welche die in diese an und für sich nicht leuchtende Flamme gebrachten Körper zum Glühen erhitzt und so zum Leuchten bringt; hier ist es nur der zum intensiven Glühen erhitzte feste Körper, der Licht ausstrahlt.

Fig. 19.



Im zweiten Falle liefert der verbrennende Stoff selber die leuchtende Flamme, was nach *Davy* durch ausgeschiedenen, ins Glühen geratenden Kohlenstoff bedingt wird. Betrachten wir eine Kerzenflamme näher (Fig. 19; *Bolley, Beleuchtung*), so können wir 4 Zonen unterscheiden. Der äusserste Saum, der Schleier, b c d leuchtet wenig, ist aber sehr heiss. Darunter liegt der besonders stark leuchtende Kegel f e g, in welchem sich der glühende, äusserst fein verteilte Kohlenstoff befindet, und als innersten Teil haben wir den dunkeln Kegel a a, in dem sich unverbrannte Gase aufwärts bewegen. Als vierter Teil wird der blaubrennende untere Teil der äussersten Hülle unterschieden. (Wie bei der Kerzenflamme sind auch bei der Lampen- und Gasflamme analoge Zonen wahrzunehmen).

Im dunkeln innern Teile sind die unverbrannten Gase enthalten. Die von Aussen in die Flamme diffundierende Luft reicht im leuchtenden Kegel nicht völlig zur Verbrennung der Gase; der durch die unvollständige Verbrennung aus kohlenstoffreichen Gasen (Aethylen etc.) ausgeschiedene Kohlenstoff gelangt aber zum Glühen und leuchtet. Im äussersten Teile, dem Schleier, werden die Produkte der unvollständigen Oxydation völlig in der überschüssigen Luft nichtleuchtend verbrannt. Der untere lasurblaue Teil hat nur niedrige Temperatur.

Diese von *Davy* aufgestellte Theorie, wonach das helle Leuchten der Flamme durch in derselben staubförmig suspendierte feste Körper, hier den glühenden Kohlenstoff bedingt werde, während Flammen, die

nur gasförmige Körper enthalten, schwachleuchtend seien, wurde von *Frankland* bestritten. Dieser fand, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd unter starkem Druck in Sauerstoff mit helleuchtender Flamme verbrennen, und schloss, das Leuchten der Kohlenwasserstoffflammen sei durch dichte Kohlenwasserstoffdämpfe bedingt. *Heumann* zeigte jedoch, dass sich in der That Kohlenstaub in der Flamme findet. Ein in die Flamme gehaltenes Stäbchen bedeckt sich nur an der untern Seite mit Russ, der sonach schon in der Flamme existiert haben muss; auch an glühenden Flächen findet Berussung statt.

Wird Leuchtgas vor der Verbrennung genügend mit Luft gemischt, z. B. beim *Bunsen*brenner, so leuchtet die Flamme nicht mehr, es findet eben vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffe ohne Abscheidung von Kohlenstoff statt. Andrerseits findet diese Entleuchtung der Flamme statt durch Zuführen von Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf und schweflige Säure. *Stein* und *Blochmann* erklären dies durch die Verdünnung der Flammengase; *Wibel* stellt die Abkühlung der Flamme als Grund hin, da diese Gasgemische sofort hellleuchtend verbrennen, wenn sie vor der Entzündung erhitzt, vorgewärmt werden. *Heumann* unterscheidet nun dreierlei Ursachen der Entleuchtung: Wärmeentziehung, Verdünnung durch fremde Gase, wobei ein Gasgemisch entstehe, das zur Abscheidung der Kohlenstoffe eine höhere Temperatur nötig habe, als Kohlenwasserstoff allein, und sofortige Oxydation von allem in dem Gase enthaltenen Kohlenstoff durch übermässigen Zutritt von Sauerstoff.

Das Erlöschen einer Flamme wird ausser bei Mangel eines der beiden zur Verbrennung erforderlichen Stoffe (der Gase etc. oder der Luft) auch eintreten, wenn die Flammentemperatur irgendwie unter die Entzündungstemperatur erniedrigt wird, z. B. durch Verdünnen des Brennmaterials mit indifferenten Gasen. Genügende Zufuhr von Luft beschleunigt die Verbrennung und erhöht die Temperatur der Flamme, ein all zu kräftiger Luftstrom, z. B. beim Ausblasen der Flamme, wirkt abkühlend und reisst ausserdem die Flamme von der ihr Nahrung zuführenden Quelle, dem Dochte oder Gasbrenner, los.

Leuchtstoffe und Beleuchtungsarten. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist es bei unsern gewöhnlichen Beleuchtungsarten der in der Flamme aus unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen ausgeschiedene Kohlenstoff, der zum Glühen erhitzt das Leuchten bewirkt; hier werden wir als Leuchtstoffe entweder direkt kohlenwasserstoffhaltige Gase benutzen oder aber flüssige und feste Körper, die bei ihrer Zersetzung durch die Wärme hauptsächlich Kohlenwasserstoffe liefern.

Für diese Beleuchtungsarten nun, bei denen die Flamme selbst den glühenden Körper (Kohlenstoff) liefert, haben wir an Leuchtstoffen zu unterscheiden: feste: Talg, Stearin, Wachs, Walrat, Paraffin; flüssige: fette Oele, Mineralöle; gasförmige: Leuchtgas und carburiertes Wassergas. Die Beleuchtung mit festen Leuchtstoffen erfolgt als Kerzenbeleuchtung, die mit flüssigen Stoffen als Lampenbeleuchtung; die Beleuchtung mit gasförmigen Stoffen ist die Gasbeleuchtung.

Der Hauptunterschied zwischen Gasbeleuchtung einerseits und Kerzen- und Lampenbeleuchtung andrerseits besteht darin, dass bei der Gasbeleuchtung Ort und Zeit der Darstellung und der Verbrennung des Gases getrennt sind, während die Kerzen- und Lampenflamme die Zersetzung oder Verdampfung (die erstere auch die Schmelzung) des Leuchtmaterials selbst bewirken. Das Leuchtmaterial muss bei Kerzen- und Lampenbeleuchtung so gewählt sein, dass es ohne Rest von Kohlenstoff völlig verbrennt, d. h. eine nicht russende Flamme liefert.

An diese Beleuchtungsarten (mit glühendem Kohlenstoff) reihen sich die übrigen an, bei denen der glühende Körper nicht aus Kohlenstoff besteht: Kalklicht, Magnesiumlicht, Platinlicht etc., und ferner die elektrische Beleuchtung.

Kerzenbeleuchtung. Die Gewinnung der festen Leuchtstoffe, die bei der Kerzenbeleuchtung Verwendung finden: Talg, Stearin, Wachs, Walrat und Paraffin, soll später an den betreffenden Stellen besprochen werden. Hier soll nur die Darstellung der Kerzen, in welcher Form diese Leuchtstoffe gewöhnlich gebrannt werden, Besprechung finden.

Das älteste Kerzenmaterial ist das Wachs; dann folgte der Talg und im vorigen Jahrhundert der Walrat. Seit dem 30er Jahren fand das Stearin und in den 50er das Paraffin als Kerzenmaterial Verwendung.

Die Kerze ist central mit einem Dochte versehen, der vermöge seiner Kapillarität die geschmolzene Kerzenmasse aufsaugt und der Flamme zuführt. Durch die Wärme der Flamme wird das Kerzenmaterial geschmolzen und so vom Dochte aufgesaugt; im Dochte erfolgt dann die Vergasung (trockene Destillation); die Gase werden in der Flamme verbrannt. Der Docht muss, damit der Gang der Verbrennung und Beleuchtung regelmässig verläuft, zunächst central stehen; dann ist auch erforderlich, dass die Stärke des Dochtes zum Material und Durchmesser der Kerze im richtigen Verhältnis stehe. Ist der Docht im Verhältnis zur Kerze zu dünn, so wird der Rand der Kerze zu wenig erwärmt; es schmilzt um den Docht eine grosse Vertiefung

aus, deren überreiches Material die Flamme ertränkt, abgesehen davon, dass der überstehende Rand die Luft abhält und die Flamme verdunkelt. Ist umgekehrt der Docht zu stark, so schmilzt der Rand zu rasch mit und es bildet sich kein mit geschmolzenem Material gefülltes Becken; die geschmolzene Masse läuft an der Kerze seitlich herunter.

Der Docht, der aus Baumwolle besteht, muss mit dem Heruntersteigen der Flamme gleichzeitig völlig verbrannt werden. Verbrennt er nicht mit, so bedeckt er sich mit Russ und bildet Räuber oder Schnuppen. Es kommt dies davon her, dass der Docht in der Flamme nicht mit der Luft selbst in Berührung kommt. Bei den alten Talglichtern musste deshalb mit der Lichtputzschere der verkohlte Docht von Zeit zu Zeit entfernt werden. Jetzt verwendet man, um diesem Uebelstand abzuhelfen, nicht mehr einfach aus Baumwollfäden gedrehte, sondern geflochtene und präparierte Dochte. Diese biegen sich etwas aus der Flamme heraus und verbrennen an der Luft. Das Präparieren soll teils die Verbrennung befördern, teils das Aufblähen des Dochtes verhindern. Man verwendet einerseits Salpeter und chlorsaures Kalium, andrerseits Borsäure, Borax, phosphorsaures Ammonium etc. Letztere schmelzen mit der Dochtasche zu einem Glase zusammen.

Talgkerzen werden aus hartem Talge (Gemenge von Hammel- und Ochsentalg) hergestellt und zwar nach der älteren Methode gezogen und nach der neueren gegossen, ähnlich wie Stearin- und Paraffinkerzen. Beim Ziehen werden die auf Stäbe (Spiesse) oder Rahmen gereihten Dochte zunächst in heissen, noch leichtflüssigen Talg getaucht. Hier durchtränken sie sich mit Fett. Die herausgenommenen und abgerundeten Dochte werden dann in kälteren, dem Erstarrungspunkte nahen Talg eingetaucht, wieder gerundet, und dies so lange wiederholt, bis die richtige Dicke und Schwere erreicht ist.

Die Stearinkerzen, den Talgkerzen weit vorzuziehen, werden gegossen. Sie erhalten in der Regel einen Zusatz von Paraffin; Stearin ist zu krystallinisch und daher zu brüchig. Zum Giessen dienen Formen aus gut Wärme leitendem Material, früher Glas, Gusseisen, Messing, Zinn, jetzt gewöhnlich Legierung von 1 T. Blei und 2 T. Zinn. Es sind enge, etwas konische Röhren, innen gut geglättet, unten geschlossen, aber mit einem Loch für den Docht versehen. Der Docht, der von einer Spule sich abwickelnd eingezogen wird, ist unten im Loche der Form, die er verschliesst, und oben von einem angesetzten Gusstrichter passend gehalten, dass er genau in der Mitte der Form liegt. Die Formen sind in der Giessmaschine zu Batterien ver-

einigt; vor dem Giessen werden sie von aussen durch Dampf erhitzt, nach dem Eingiessen des geschmolzenen Stearins mit kaltem Wasser gekühlt. Wird die Kerze dann aus der Form gezogen, so hebt der sich abwickelnde Docht für die neue Kerze sich mit empor. Die Kerzen werden vom Docht abgeschnitten, vom Giesskopf befreit und zwischen Wolltüchern poliert.

Wachskerzen, aus gebleichtem Bienenwachs hergestellt, werden angegossen. Geschmolzenes Wachs zieht sich beim Erkalten stark zusammen und bildet Hohlräume, löst sich auch schlecht aus den Formen, da es anklebt. Die Dochte werden deshalb an einem Reifen (Kranz) aufgehängt und mit flüssigem Wachse begossen, bis sie genügend davon aufgenommen haben; dann werden sie durch Rollen rund gemacht. Wachsstöcke werden hergestellt dadurch, dass man den Docht durch geschmolzenes Wachs durchzieht. Der Docht, von einer Holztrommel sich abwickelnd, passiert eine mit Wachs gefüllte Pfanne und wickelt sich wieder auf einer zweiten Trommel auf. Der Docht passiert dabei ein Zieheisen mit geeigneten Löchern, die dem Wachsfaden die richtige Dicke und Form geben.

Walratkerzen werden aus reinem Walrat (unter Zusatz von etwas Wachs) gegossen. Walrat ist das vorzüglichste Kerzenmaterial, aber zu teuer. Ihm am nächsten kommt Paraffin in harten, klingenden Sorten. Weichparaffine ziehen sich leicht krumm an der Sonne und riechen beim Brennen. Die Paraffinkerzen werden gegossen; das Paraffin zeigt beim Erstarren grossblättriges Gefüge und zieht sich beim Erkalten stark zusammen, deshalb wird ihm etwas Stearin zugefügt.

Lampenbeleuchtung. Als flüssige Brennstoffe kommen in Betracht fette Oele (Rüböl) und Mineralöle (Petroleum, Solaröl). Sie werden in Lampen gebrannt, in denen aus dem Oelbehälter das Oel durch den Docht der Flamme zugeführt wird.

Nach der Art der Oelzuführung haben wir zu unterscheiden Sauglampen, bei denen das Oel nur durch die Kapillarwirkung des Dochtes dem Brenner zugeführt wird, und Drucklampen, bei denen auf physikalischem oder mechanischem Wege die Kapillaritätswirkung des Dochtes unterstützt wird. Zu ersteren gehören die Petroleumlampen; bei letzteren, die für Rüböl im Gebrauch waren, seien hier nur die Uhrlampe und die Federlampe erwähnt. Bei der *Carcel*'schen Uhr- oder Pumplampe wird das Oel aus dem Oelbehälter mittelst einer Pumpe, die durch ein Uhrwerk in Gang gesetzt wird, in die Höhe gepumpt; bei der Moderateur- oder Federlampe drückt

eine sich ausdehnende Spiralfeder das Oel nach oben. In beiden Fällen wird Oel dem Dochte im Ueberschuss zugeführt; der nicht zur Verbrennung kommende Teil fliesst in den Oelbehälter zurück.

Die aus Baumwolle hergestellten Dochte sind im Brenner befestigt und hängen ins Oel herab. Die Brenner sind Flachbrenner, Rundbrenner mit innerem Luftzug, Mitrailleusenbrenner mit vielen Dochten etc.

Rüböl, als nicht flüchtiges Oel, ist in gereinigtem Zustande geruchlos und ungefährlich, da es sich erst bei hoher Temperatur entzündet. Petroleum, auch das gereinigte, besitzt unangenehmen Geruch, verdampft bei höherer Temperatur und ist, besonders in schlecht gereinigten Sorten, gefährlich. (Enthält es leicht siedende Teile, so entwickelt es im Oelbehälter Dämpfe, die mit Luft explosive Gemische bilden. Herstellung des Brennpetroleums und Anforderungen an die Beschaffenheit desselben sollen später besprochen werden.) Rüböl wird im Dochte durch die Erhitzung vergast, wie Talg; Petroleum gelangt (als flüchtiges Oel) grossenteils in Dampfform in die Flamme.

Die Lampe soll möglichst hell und gleichmässig brennen; es ist deshalb die Verwendung genügend gereinigter Oele erforderlich. Beim Petroleum besonders ist erforderlich, dass dasselbe möglichst gleichmässig zusammengesetzt, nicht aus verschiedenen dünn- und dickflüssigen, leicht und schwer siedenden Teilen gemischt sei. Diese werden vom Dochte ungleich aufgesaugt, die dünnflüssigen rascher, die dickflüssigen langsamer. Im Anfange haben wir dann helle Flamme, später qualmt die Lampe. Zum richtigen Brennen ist die Zufuhr der passenden Luftmenge, nicht zu wenig, aber auch nicht zuviel, erforderlich. Bei zu geringer Luftzufuhr ungenügende Verbrennung, daher Russ; bei zu starker Luftzufuhr Temperaturerniedrigung, ebenfalls Russ und übelriechende Destillationsprodukte, ausserdem Flackern der Lampe. Zur Beförderung des Luftzuges dient der Cylinder und dann speziell die Einschnürung desselben in der unteren Hälfte; die an der engen Stelle stattfindende Vergrösserung der Luftgeschwindigkeit bewirkt kräftiges Nachsaugen frischer Luft. Die Luftzufuhr und die Brennerkonstruktion muss zur Art und Menge des zu verbrennenden Oeles im richtigen Verhältnisse stehen. Schwerflüssiges, hochsiedendes Petroleum z. B. erfordert kräftigere Kapillarwirkung des Dochtes zum Ansaugen und mehr Luft zur Verbrennung als leichtflüssiges, niedersiedendes.

Gasbeleuchtung. Bei der Gasbeleuchtung handelt es sich nur darum, das anderwärts in den Gasfabriken hergestellte Gas zu ver-

brennen. Verwendung als Leuchtgase finden das (gewöhnlich aus Steinkohlen hergestellte) eigentliche Leuchtgas, dann Oel-Fettgas, carburiertes Wassergas und Luftgas. Die Herstellung des Leuchtgases, des Oel- und Fettgases soll später besprochen werden. Carburiertes Wassergas wird (in Nordamerika) in der Weise erhalten, dass unter Verwendung von Anthracit hergestelltes nicht leuchtendes Wassergas (vgl. pag. 23) durch glühende Kammern geleitet wird, in denen Petroleumrückstände vergast werden. Luftgas erhält man beim Durchleiten von Luft durch niedersiedende Petroläther, deren Dämpfe mit der Luft ein beim Verbrennen leuchtendes Gemenge bilden. Auch Leuchtgas carburiert man in den Albocarbonlampen in der Weise, dass man es vor dem Verbrennen durch in der Lampe von der Flamme geschmolzenes Naphtalin leitet, dessen Dämpfe es mit in die Flamme reisst.

Bei der Verbrennung des Gases zu Beleuchtungszwecken lässt man das durch die Gasleitung zugeführte Gas durch Brenner ausströmen, die aus Eisen, Messing, Porzellan oder Speckstein hergestellt sind. Von den verschiedenartigen Brennern haben wir zu erwähnen den Einloch- oder Strahlenbrenner mit einem Loche, den Schnitt- oder Schlitzbrenner, wegen der Form der Flamme als Fledermaus- oder Schmetterlingsbrenner bezeichnet, mit einem Schnitte als Ausströmungsöffnung. Beim Fischschwanz- oder Zweilochbrenner hat man zwei Lochbohrungen, die um 90° gegeneinander geneigt sind; die Flammen flachen sich ab und geben eine rechtwinklig zur Ausströmungsebene stehende flache Flamme. Beim *Argand*brenner sehen wir eine aus kleinen Strahlen gebildete kreisförmige Flamme; jedes Einzelflämmchen entspringt einem der auf einem hohlen Kranze angeordneten Löcher. (Bei den Brennern für Heizungszwecke ist stets, ähnlich wie beim *Bunsen*brenner, dafür gesorgt, dass das Gas mit zur völligen, nichtleuchtenden Verbrennung ausreichender Luftmenge gemischt ist. Ueber das *Auer*'sche Glühlicht s. u.). Auch bei den Gaslampen werden vielfach zur Beförderung des Luftzuges und um ruhiges Brennen zu bewirken Cylinder angewendet.

Als Regenerativbrenner bezeichnet man Brenner, die mit Einrichtungen zur Vorwärmung von Gas und Luft auf Kosten der Abfallwärme der Flammengase versehen sind. Sie sind von *Siemens*, *Wenham* etc. konstruiert. Die abziehenden Flammengase wärmen die an ihnen zur Flamme vorbeiziehenden Gase (Leuchtgas und Luft) vor, die mit höherer Anfangstemperatur zur Verbrennung gelangend

grössere Lichteffekte geben. Die *Siemens*'schen Regenerativlampen liefern Lichtstärken von 200 Kerzen und darüber.

Glühlicht. Hier sollen die Beleuchtungsarten kurz zusammengestellt werden, bei denen der glühende, leuchtende Körper nicht aus Kohlenstoff besteht. Bei diesen hat das Verbrennen des Gases nur den Zweck der Wärmeentwicklung; durch die Hitze werden feste in die Flamme gebrachte Körper zum Glühen erhitzt, damit sie leuchten.

Bei dem *Auer von Welzbach*'schen Gasglühlicht wird Leuchtgas in einem *Bunsen*'schen oder einem diesem entsprechend zur Entleuchtung der Flamme konstruierten Brenner nichtleuchtend verbrannt; diese Flamme erhitzt dann einen übergestülpten Mantel aus Erden zum Glühen und Leuchten. Zur Herstellung dieser Mäntel werden Baumwollgewebe mit Lanthan-, Zirkon- oder Yttriumnitraten getränkt und über der nicht leuchtenden Flamme erhitzt; beim Verbrennen der Baumwolle bleibt dann der aus den Oxyden bestehende, übrigens ziemlich zerbrechliche Mantel zurück, der beim Erhitzen das milde, weissstrahlende Licht giebt.

Bei der *Gillard*'schen Platingasbeleuchtung wurde in einem *Argand*brenner Wasserstoff verbrannt; die Flamme war von einem Netzwerk aus Platindraht umgeben, das zum Weissglühen erhitzt leuchtet. Diese Beleuchtungsweise war in den *Christofle*'schen galvanoplastischen Werkstätten verwendet, um die schädlichen Einwirkungen der bei der Verbrennung unreinen Leuchtgases entstehenden schwefligen Säure auf die Metallüberzüge zu vermeiden.

Sodann wäre zu erwähnen, das *Drummond*'sche Kalklicht (Siderallicht, Hydrooxygenlicht). Hier werden in einer Knallgasflamme Cylinder aus Aetzkalk zum stärksten Glühen erhitzt; sie strahlen dann blauweisses, höchst intensives Licht aus. Die verwendeten Knallgaslampen bestehen im Wesentlichen aus zwei ineinander steckenden Rohren; das äussere dient zur Zuführung von Wasserstoff (oder Leuchtgas), das innere führt Sauerstoff zu. Beim Verbrennen des Wasserstoffs im Sauerstoff entsteht äusserst hohe Temperatur; auch die analoge Verbrennung des Leuchtgases liefert sehr hohe Hitzegrade. (Mit Hilfe solcher Flammen lassen sich Platin, Gold etc. mit Leichtigkeit schmelzen.) — Statt des Aetzkalks verwendet man zu solchen Glühlichtern jetzt vorteilhafter Zirkonerdestifte. Dies Licht findet z. B. für Projektionsapparate vielfache Anwendung.

Um mit Wassergas beleuchten zu können (was sich ja auch durch Carburieren desselben erreichen lässt), verbrennt man dasselbe in Gasbrennern und hängt in die nicht leuchtende, aber sehr heisse Flamme

desselben kammartig aufgereihte Magnesiastifte (*Fahnehjelm*'sche Kämme) ein. Die Stifte werden glühend und leuchten mit rein weissem Lichte.

Verschieden von diesen Beleuchtungsarten ist die Beleuchtung mit Magnesiumlicht. Magnesiummetall ist als dünnes Band oder Pulver leicht entzündlich und verbrennt, indem das gebildete Oxyd in intensives Glühen gerät, mit stark leuchtender Flamme. Bei den Magnesiumlampen rollt sich ein dünnes Magnesiumband ab, das entzündet mit glänzendem, weissblauem Lichte verbrennt unter Entwickelung eines starken weissen Rauches von Magnesiumoxyd. Dies Licht wird, da es an chemisch wirksamen Strahlen sehr reich ist, zu photographischen Zwecken benutzt. Das Magnesiumblitzlicht (*Gädicke* und *Miethe*) ist eine Mischung von Magnesiumpulver und Kaliumchlorat; wird entzündet und verbrennt äusserst lebhaft mit intensivem Licht. Da es explosiv ist, bläst man jetzt Magnesiumpulver in eine brennende Flamme. Auch zur Herstellung von Fackeln, Flammenmischungen etc. wird jetzt das Magnesiumpulver benützt. Die *Holtz*schen Fackeln bestehen aus einem dünnwandigen Zinkcylinder, mit einem langsam verbrennenden Feuerwerksatze gefüllt, dem Magnesiumpulver beigemischt ist. Magnesium und Zink verbrennen mit und es bildet sich äusserst intensives Licht.

Elektrische Beleuchtung. Analog wie die Wärmeerzeugung auf elektrischem Wege (pag. 53) beruht auch die Lichterzeugung auf Einschaltung eines Widerstandes in den Stromkreis. Es wird elektrische Energie in Wärme und dann in Licht umgesetzt. Auch hier haben wir als Widerstand entweder einen lufterfüllten Raum beim Bogenlicht oder schlecht leitende Körper bei der Glühlampe.

Bei der Glühlampe wird der elektrische Strom gezwungen, den als Widerstand eingeschalteten Kohlenfaden zu durchströmen, der dadurch zum Glühen gebracht wird. Damit dieser Faden nicht verbrennt, ist er als Kohlenbügel in einer luftleer gepumpten gläsernen Kugel oder Birne angeordnet. Der Faden wird bis auf Gelbglut erhitzt, strahlt also rötlichgelbes Licht aus.

Bei den Bogenlampen haben wir zwei einander gegenüber stehende Kohlenstifte, die sich beim Beginne des Brennens berühren; sie verhalten sich im Anfange gewissermassen wie der Kohlenbügel in der Glühlampe: die Spitzen geraten ins Glühen. Nun wird der Widerstand vergrössert: die Kohlenspitzen werden von einander entfernt und durch selbstthätige Regulierung in der günstigen Entfernung gehalten. Es entsteht so der elektrische Flammenbogen: es findet ein Ueber-

führung glühender Kohleteilchen zwischen den Spitzen statt, welche die Ueberführung des elektrischen Stromes vermitteln. Der Lichtbogen entsteht sowohl in der Luft, als auch in indifferenten Gasen und im luftleeren Raum. Findet, wie gewöhnlich, das Ueberschlagen in der Luft statt, so wird die hohe Temperatur der Kohleteilchen noch durch die bei der Verbrennung auftretenden Wärmemengen gesteigert. So kommt Weissglut zu Stande; das Bogenlicht strahlt in weissem Lichte. Der bläuliche Schein desselben rührt von dem bei der Verbrennung entstehenden Kohlenoxyd her, das dann in Berührung mit Luft zu Kohlensäure verbrennt.

Auf die Einzelheiten der elektrischen Beleuchtung kann hier natürlich nicht eingegangen werden.

Vergleich der einzelnen Beleuchtungsarten. Vergleichen wir die einzelnen Beleuchtungsarten vom Standpunkte des Konsumenten, so sind Gas- und elektrische Beleuchtung die bequemsten, am unbequemsten ist wegen der Reinhaltung der Lampen die Lampenbeleuchtung. Trotzdem ist letztere, besonders seit der Verbreitung des Petroleums, die allgemeinste, weil eben Gas- und elektrische Beleuchtung, die ja für grössere Beleuchtungseffekte weit vorzuziehen sind, nur von Zentralanlagen aus betrieben werden können. Am billigsten für den gewöhnlichen Bedarf ist die Petroleumbeleuchtung, teuerer Oel- und Kerzenbeleuchtung. Am hellsten ist das elektrische Licht, dann folgt Gasbeleuchtung mit guten Brennern, für das gewöhnliche Bedürfnis giebt Petroleum genügend helle Flammen, besonders seit bessere, rationeller konstruierte Lampen im Gebrauche sind.

Alle Beleuchtungsarten, bei denen kohlenstoffhaltiges Leuchtmaterial verbrannt wird, verunreinigen die Luft durch die Verbrennungsprodukte. Bei richtig geleiteter Verbrennung kommen als solche nur Kohlensäure und Wasser in Betracht; bei unvollständiger Verbrennung, z. B. bei Verbrennung von Petroleum in schlecht konstruierten oder mangelhaft bedienten Lampen, treten hiezu giftiges Kohlenoxyd und übelriechende Kohlenwasserstoffe. Beim Verbrennen des Leuchtgases entstehen schweflige und Schwefelsäure; diese bilden sich auch beim Brennen schlecht gereinigter schwefelhaltiger Oele. Bei Talgbeleuchtung kann noch hiezu kommen die beim Ausblasen der Flamme, resp. beim Nachglimmen eintretende Acroleinbildung, die unangenehmsten Geruch verbreitet. Bei der elektrischen Beleuchtung tritt Luftverschlechterung nicht ein. Hier wäre also die elektrische Beleuchtung entschieden vorzuziehen; auch vom Standpunkt der Feuersicherheit aus steht die elektrische Beleuchtung obenan.

Auf einen Punkt sei noch aufmerksam gemacht: Gase werden in Röhren an den Konsumtionsort geleitet; tritt bei Leuchtgas Undichtigkeit, Bruch der Röhren etc. ein, so ist durch den Geruch die Gasausströmung sofort zu bemerken, auch der spezielle Ort des Ausströmens leicht aufzufinden. Viel bedenklicher ist in dieser Hinsicht das Wassergas mit seinem giftigen Kohlenoxyd. Es ist geruchlos; deshalb hat man vorgeschlagen, dasselbe mit riechenden Gasen oder Dämpfen zu „parfümieren“, um so die Gefahr des unbeachteten Ausströmens zu vermindern.

Lichtmessung. Wollen wir die Helligkeit einer Flamme bestimmen, so vergleichen wir ihre Lichtstärke mit der einer Normalflamme. Als Normalflammen (Lichteinheiten) verwendet man in Deutschland und England gewöhnlich Kerzenflammen, in Frankreich die Flamme einer Carcellampe. Die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner z. B., die in Deutschland meist verwendet wird, ist aus Paraffin von einem Erstarrungspunkte nicht unter 55 ° hergestellt und hat einen Durchmesser von 20 mm; 6 Kerzen wiegen ein Pfund. Der Docht ist aus 24 Baumwollfäden hergestellt; 1 m desselben wiegt trocken 0,668 g. Die Flammenhöhe soll bei Messungen 50 mm betragen. Dann wird in Deutschland auch die Münchner Stearinkerze verwendet; sie ist aus Stearin von 76—76,6 % Kohlenstoff hergestellt und soll in der Stunde bei 52 mm Flammenhöhe 10,2—10,6 g Material verzehren. Auch über die Beschaffenheit der englischen Walratkerze bestehen bestimmte Vereinbarungen, ebenso über die französische mit Rüböl gespeiste Carcellampe.

Das Verhältnis dieser Normalflammen zu einander ist nach *Schilling*

Vereinskerze	Münchner Kerze	Walratkerze	Carcellampe
1000	887	977	102
1128	1000	1102	115
1023	907	1000	104
9826	8715	9600	1000.

Da jedoch die Angaben über die relative Stärke differieren, hat *v. Hefner-Alteneck* als Lichteinheit eine Amylacetatlampe vorgeschlagen. Diese Lichteinheit ist gleich der einer englischen Walratkerze bei 43 mm Flammenhöhe. Die *Hefner*'sche Lampe dürfte allmählich, als die zuverlässigste, die anderen verdrängen. Wir haben es hier eben mit einem einheitlichen, leicht stets in gleicher Beschaffenheit herzustellenden Brennmaterial, einer bestimmten chemischen Verbindung zu thun. Endlich hat die internationale Konferenz von 1883/84 in Paris als Einheit des weissen Lichtes die Lichtmenge

angenommen, welche von 1 Quadratcentimeter geschmolzenen reinen Platins bei der Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird (*Violle*'s Platinlicht).

Zur Vergleichung nun der Lichtstärke verschiedener Flammen benutzt man meistens das *Bunsen*'sche Photometer. Von den zwei Seiten eines in der Mitte mit einem Fettfleck (von Stearin oder Walrat) versehenen Papierschirmes wird die eine von der Normalflamme, die andere von der zu prüfenden Flamme beleuchtet. Ist der Fleck von beiden Seiten gleich stark beleuchtet, so verschwindet er nahezu für das Auge, bez. ist von beiden Seiten gleichmässig noch eben wahrnehmbar. Ist er von der Rückseite stärker beleuchtet, als von der Vorderseite, so erscheint er hell auf dunklem Grunde, im entgegengesetzten Falle dunkel auf hellem Grunde. Bei den einfachsten Photometern ist der Schirm auf einer Schiene verschiebbar; am einen Ende der Schiene befindet sich die bezüglich der Flammenhöhe genau zu kontrollierende Normalflamme, am andern Ende die zu prüfende Flamme. Aus der an der Graduierung der Schiene abzulesenden Entfernung der Normalflamme und der zu messenden Flamme vom Schirme ergiebt sich die Lichtstärke der letzterem nach dem Satze, dass die Lichtstärken zweier Flammen, welche die beiden Schirmflächen gleich hell beleuchten, sich verhalten, wie die Quadrate ihrer Entfernungen von der Schirmfläche. Hätten wir als Entfernung der zu prüfenden Flamme von dem Schirme gefunden 9, für den Abstand der Normalflamme dagegen 2 Einheiten, so wäre die Lichtstärke der Flamme gleich $9^2 : 2^2 = \frac{81}{4} = 20\frac{1}{4}$ Normalkerzen. Diese *Bunsen*'schen Photometer sind vielfach variiert und mit Verbesserungen versehen; so ist z. B. die Normalflamme mit dem Schirm zugleich verschiebbar, bleibt also stets in derselben Entfernung, oder es ist durch Spiegelvorrichtungen für gleichzeitige Betrachtung beider Schirmflächen gesorgt etc. Immer sind die Beobachtungen in einem dunklen, zugfreien Raum vorzunehmen, dessen Temperatur nur geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

In Betracht kommt natürlich auch der Verbrauch der Lichtquelle (Lampe etc.) an Brennmaterial in der Zeiteinheit. Wollen wir z. B. die Lichtstärke eines Leuchtgases (bei Verwendung eines bestimmten Brenners) bestimmen, so lassen wir das Gas durch eine Experimentiergasuhr zum Brenner strömen und messen die in der Zeiteinheit (Stunde) zuströmende Gasmenge.

Nach Versuchen von *L. Cohn* ist für einen zum Lesen und Schreiben benutzten Arbeitstisch eine Helligkeit von mindestens 10 Meterkerzen

erforderlich, d. h. die von den Lichtquellen auf jenen Tischplatz geworfene Lichtmenge (die sog. indicirte Helligkeit) soll soviel betragen, als 10 Normalkerzen bei senkrechter Gegenüberstellung aus 1 Meter Entfernung hergeben würden.

Litteratur über Leuchtstoffe und Beleuchtung: *Bolley-Wiedemann*, Das Beleuchtungswesen. — *Fischer*, Chem. Technologie der Brennstoffe.

WASSER; EIS- UND KÄLTEERZEUGUNG.

Bestandteile des natürlichen Wassers. Das Wasser, wie es uns von der Natur als Meteor-, Quell-, Fluss- und Meerwasser zur Verfügung gestellt wird, ist nie chemisch rein, sondern enthält stets mehr oder minder grosse Mengen von Gasen und festen Stoffen gelöst, die es beim Durchgange durch die Atmosphäre, bezw. durch den Boden aufgenommen hat. Am reinsten ist Meteorwasser (Regen- und Schneewasser); es enthält hauptsächlich die Bestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure) gelöst, sowie die mitniedergerissenen Verunreinigungen der Atmosphäre. Zuweilen enthält es (infolge der Steinkohlenfeuerungen) grössere Mengen von schwefliger Säure und daraus entstandener Schwefelsäure, ferner Ammoniak und Salpetersäure, an den Seeküsten auch grössere Mengen von Chlor, resp. Kochsalz. Es vermag oft das destillierte Wasser zu ersetzen. — Das Quell- und Brunnenwasser, das den Boden durchfliesst und dann wieder zu Tage tritt, nimmt die löslichen Bestandteile desselben auf, anorganische und organische: Verbindungen von Kalk, Magnesia, Eisen, Kali und Natron mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, auch Kieselsäure einerseits, organische Substanz und deren Zersetzungsprodukte: Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure andrerseits in wechselnder Menge, ferner gelöste Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Bei der Kohlensäure ist zu unterscheiden zwischen freier Kohlensäure und gebundener (in den Carbonaten), ferner der halbgebundenen, die mit den Monocarbonaten zu Bicarbonaten vereinigt ist. — Die Zusammensetzung des Flusswassers ist ähnlich. Im Meerwasser haben wir vorwiegend Chlornatrium, dann Chlormagnesium und Sulfate von Kalk und Magnesia.

Trinkwasser. Diese Bestandteile sind für die Verwendung des

Wassers als Trinkwasser und zu technischen Zwecken von grösster Bedeutung. Betrachten wir zunächst das Trinkwasser, so ist hiefür ein möglichst klares, frisches, farbloses und durch gelöste Gase (Kohlensäure, Sauerstoff) wohlschmeckendes Wasser aus tieferen Erdschichten, also von möglichst gleichbleibender Temperatur, zu wählen, das frei von Ammoniak und salpetriger Säure sein und möglichst wenig organische Substanz und wenig Salpetersäure enthalten soll. Die Menge an anorganischen Substanzen (s. o.) kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken; sie hängt zu sehr von den örtlichen Verhältnissen, von der Gebirgsformation, der das Wasser entstammt, ab, als dass sich allgemein giltige Grenzzahlen aufstellen liessen. Zu beachten ist besonders der Chlorgehalt: ist in einem untersuchten Wasser der Chlorgehalt höher, als nach der Gebirgsformation zu erwarten, d. h. als in normalen Wässern derselben Formation, so deutet dies auf Verunreinigung durch Zuflüsse aus Senkgruben, auf Verunreinigung mit Wasser hin, das mit Fäkalien, Küchenabfällen etc. in Berührung war.

Die organische Substanz, die aus dem Boden, durch schädliche Zuflüsse von Jauche u. s. w. in das Wasser gelangt, ist pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Die stickstofffreien Substanzen werden allmählich oxydiert, die stickstoffhaltigen zerfallen unter dem Einfluss von Mikroorganismen in Zersetzungsprodukte wenig bekannter Natur und werden schliesslich von der Luft im Boden zu Kohlensäure einerseits, Ammoniak und Salpetersäure andrerseits oxydiert. Salpetrige Säure kann entweder als intermediäres Oxydationsprodukt entstehen oder sie bildet sich, was wahrscheinlicher, durch Thätigkeit von Bakterien aus Salpetersäure zurück. Ist Ammoniak in einem Wasser nachweisbar, so ist noch in Zersetzung begriffene stickstoffhaltige Substanz vorhanden, ebenso bei Anwesenheit von salpetriger Säure. Solche Wässer sind deshalb unbedingt zu beanstanden; ist nur noch Salpetersäure vorhanden, so ist die organische Substanz schon durchoxydiert: diese ist deshalb weniger bedenklich. Organische Substanz, Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure haben hauptsächlich symptomatische Bedeutung; sie beweisen, dass der durchflossene Boden ein günstiger Nährboden für Mikroorganismen ist, die dann auch ins Wasser gelangen und diese mit Krankheitskeimen infizieren können. Zur Reinigung des Wassers im Grossen benutzt man Filtration desselben durch Sandfilter; im Kleinen filtriert man durch plastische Kohle, Zellstoff, poröse Thoncylinder, Eisenschwamm, Asbest (Mikromembranfilter) u. s. w. Die beste Reinigung in Fällen von Epidemien ist Kochen des Wassers. Zur Geniessbarmachung des

Seewassers auf Schiffen wird die Destillation in Anwendung gebracht.

Hier sei auch die Mineralwasserfabrikation mit ein par Worten erwähnt, doch geschieht dies nur um auf zweierlei aufmerksam zu machen, auf die richtige Wahl des Wassers und der Kohlensäure; die sonstige Darstellung der Wässer durch Lösen von Salzen etc. sei hier übergangen. Als Wasser ist entweder destilliertes Wasser zu wählen, oder es sind, wenn gewöhnliches Wasser genommen wird, an dasselbe die gleichen Anforderungen bezüglich Reinheit und Keimfreiheit zu stellen, die an tadelloses Trinkwasser gestellt werden. Ist das Wasser mit den nötigen Salzen versetzt, so wird in der Regel Kohlensäure unter Druck eingeleitet, um den erfrischenden Geschmack der Säuerlinge etc. nachzuahmen. Die Kohlensäure wird aus Carbonaten entwickelt; vorzuziehen ist Magnesit, der mit Schwefelsäure (unter Gewinnung von Bittersalz) zersetzt wird: er liefert die reinste Kohlensäure bei gleichmässiger Entwickelung. Andere Carbonate: Dolomit, besonders Kreide liefern unreine, mit organischen Stoffen behaftete, übelriechende Kohlensäure, die nicht zu verwenden ist. Die Kohlensäure wird entweder mittelst Pumpapparaten in die Wässer eingepresst oder gleich in verschlossenen Apparaten, Selbstentwicklern, dargestellt und so durch ihren eigenen Druck in die Wässer gepresst. In neuerer Zeit wird vielfach die flüssige Kohlensäure in der Fabrikation verwendet.

Kesselspeisewasser. Gehen wir zur Verwendung des Wassers für technische Zwecke über, so interessiert uns zunächst die Brauchbarkeit desselben als Kesselspeisewasser. Für die Beurteilung eines Wassers bezüglich seiner Brauchbarkeit in dieser Richtung kommt hauptsächlich die Härte desselben in Betracht. Hart nennt man ein Wasser, wenn es grosse Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen enthält. Es lassen sich dann Hülsenfrüchte nicht weich damit kochen, weil das Legumin derselben mit Erdalkalien unlösliche Verbindungen eingeht, die das Eindringen des Wassers und dadurch die Quellung der Stärkekörner erschweren. Auch zum Waschen ist hartes Wasser nicht geeignet, weil die Kalk- und Magnesiasalze mit den fettsauren Alkalien, der „Seife", sich unter Bildung unlöslicher Kalk- und Magnesiaseifen umsetzen. Wasser dagegen, das arm an Kalk- und Magnesiasalzen ist, wird weich genannt.

Calcium und Magnesium sind in den Wässern als Bicarbonate und Sulfate gelöst. Die Bicarbonate zerfallen beim Erhitzen des Wassers in unlösliche Monocarbonate und Kohlensäure, z. B.:

$$Ca(CO^3H)^2 = CaCO^3 + CO^2 + H^2O;$$

von den Sulfaten ist Gips in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Wenn demnach hartes Wasser bei seiner Verwendung als Kesselspeisewasser erhitzt wird, werden sich Abscheidungen bilden, bestehend aus Calcium- und Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, die sich als „Kesselstein" auf den Wandungen des Kessels absetzen, die Leitung der Wärme durch die Kesselwandung erschweren und so Durchbrennen des Kesselbleches veranlassen. Harte Wässer sind also zum Kesselspeisen gänzlich ungeeignet.

Ein andrer Punkt, der hier zu beachten, ist die Rostbildung und die dadurch — besonders bei tieferm Eingreifen, bei Umsichfressen des Rostes — erfolgende Zerstörung der Kesselwände. Eisen rostet nicht in reinem, luftfreiem Wasser, aber bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser, was sich besonders in der Wasserlinie und hier speziell bei häufigem Wechsel der Höhe desselben geltend machen wird. Begünstigt wird die Rostbildung durch Gegenwart von freier Kohlensäure; auch Ammoniak und demgemäss in Zersetzung begriffene stickstoffhaltige Substanzen wirken auf die Rostbildung begünstigend. Besonders zu fürchten aber ist Chlormagnesium und Magnesiumnitrat. Chlormagnesium wird durch heisses Wasser zerlegt in Magnesia und freie Salzsäure; bei gleichzeitiger Anwesenheit des Nitrates können Chlor und niedere Oxyde des Stickstoffes entstehen.

Ferner ist zu beachten, dass bei Verwendung besonders stark verunreinigter Wässer der Schwefelwasserstoff schädlich wirkt. Saure Grubenwässer sind natürlich auch nicht zum Kesselspeisen geeignet, allein schon Torfmoorwässer sind sehr bedenklich. Die darin enthaltenen Humussäuren u. s. w. tragen wesentlich zur Zerstörung der Kesselwände bei. Schliesslich sei noch daran erinnert, dass auch fettiges Wasser, z. B. durch Schmierfett verunreinigt, infolge der Zersetzung der Fette unter Bildung freier Fettsäuren sehr schädlich wirken kann.

Reinigung des Kesselspeisewassers. Als bestes Gegenmittel gegen Kesselsteinbildung hat sich die vorgängige chemische Reinigung bewährt; alle sog. „Kesselsteinmittel", die im Kessel selbst die Bildung des Steines verhindern sollen, haben sich nicht bewährt.

Hier ist zu beachten, das derjenige Teil des Kalks und der Magnesia, der in der Form von Bicarbonaten im Wasser gelöst ist, durch Kochen leicht in genügender Weise entfernt werden kann. Diesen auf der Gegenwart von Bicarbonaten beruhenden Teil der Gesamthärte

eines Wassers bezeichnet man als die temporäre oder verschwindende Härte; der Rest der Härte, auf der Anwesenheit der Sulfate beruhend, ist die permanente oder bleibende Härte.

Die temporäre Härte wird also durch vorgängiges Erhitzen z. B. in Vorwärmern, durch Einleiten von Dampf, beseitigt und das durch Absitzenlassen oder Filtrieren gereinigte Wasser als Speisewasser verwendet werden können. (Eisen, das als Bicarbonat gelöst ist, wird hier gleichfalls als Hydroxyd gefällt.) Ebenso kann Reinigung bewirkt werden durch Zusatz von Kalkmilch:

$$Ca(CO^3H)^2 + Ca(OH)^2 = 2CaCO^3 + 2H^2O.$$

$$Mg(CO^3H)^2 + Ca(OH)^2 = MgCO^3 + CaCO^3 + 2H^2O.$$

Analog wirkt Aetznatron:

$$Ca(CO^3H)^2 + 2NaOH = CaCO^3 + Na^2CO^3 + 2H^2O;$$

das gebildete Natriumkarbonat, wirkt dann weiter reinigend durch Umsetzung mit Sulfaten.

Permanente Härte lässt sich am besten durch kohlens. Natron (Soda) beseitigen, z. B.

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4.$$

Es entsteht leichtlösliches Natriumsulfat, während der Kalk gefällt wird. Analog würden auch Chlormagnesium und das Nitrat (s. o.) hier unschädlich gemacht werden. — *De Haen* benutzt zur Fällung der Schwefelsäure Chlorbaryum:

$$CaSO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + CaCl^2;$$

es sei aufmerksam gemacht auf die nötige Vermeidung eines Ueberschusses. Es sind schon — durch Verwendung des heissen Kesselwassers zum Kochen — Vergiftungen vorgekommen.

Wasser für die einzelnen Industrien. Für die anorganischen Industrien ist im Grossen weniger Vorsicht in der Wahl des Wassers erforderlich. In manchen Fällen wird bei Darstellung reinerer Verbindungen das eine oder andere Wasser auszuschliessen sein. Daran sei nur erinnert, dass bei der Kalk- und Mörtelbereitung das Wasser wenig Chloride und Sulfate enthalten soll; sie verhindern die Austrocknung und krystallisieren im Mauerbewurf oder Anstrich aus.

Wichtiger ist die Wahl des Wassers für die organischen Gewerbe, besonders diejenigen, die mit leicht zersetzlichen pflanzlichen und thierischen Stoffen arbeiten.

Beginnen wir mit den Industrien der Kohlehydrate, speciell mit der Brauerei. Das zum Weichen der Gerste benutzte Wasser darf nur wenig organische Stoffe und besonders keine Fermentorganismen enthalten. Bei Wässern, die mit in Zersetzung begriffenen

organischen Stoffen behaftet sind, bleiben diese auf der Gerste hängen, setzen den Prozess der Zersetzung fort und übertragen ihn: es tritt Fäulnis und Schimmelbildung ein, selbst die Gährung wird beeinträchtigt. Es sind hier im Allgemeinen an ein Brauereiwasser die gleichen Anforderungen zu stellen, wie an ein gutes Trinkwasser; auch die bakteriologische Untersuchung des Wassers (nach *Hansen*) ist deshalb von grosser Wichtigkeit.

Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff soll Kleber und Hefe zur Fäulnis disponieren und die diastatische Kraft des Malzes verringern. Der Chlorgehalt kommt hauptsächlich als Mass für Verunreinigung durch Fäkalien, Effluvien etc. in Betracht; doch sollen Chlorcalcium und Chlormagnesium dem Keimprozess hinderlich sein. Bei weichem Wasser verläuft der Keimprozess schneller. Alkalisalze in gewöhnlicher Menge sind unschädlich, zu hohe Gehalte an Chlornatrium sollen die Quellreife und den Beginn der Keimung verzögern: beim Keimen der Gerste wird die Entwicklung des Wurzelkeimes gehemmt, die des Blattkeimes befördert. Magnesiumsalze werden als bedenklich bezeichnet; bezüglich des Einflusses der Kalksalze sind die Ansichten geteilt. Zu weiches Wasser entzieht beim Weichen zuviel Extraktivstoffe und Salze; hoher Kalkgehalt verlangsamt den Weichprozess. Im Allgemeinen dürfte ein Wasser von mässiger Härte, nicht zu hart und nicht zu weich, vorzuziehen sein. In England setzt man sogar — da man gips- und kalkhaltiges Wasser zur Erzeugung eines guten Ale für erforderlich hält — beim „Burtonisieren" des Wassers diesem Gips zu. Gipshaltiges Wasser soll die Klärung der Würze begünstigen, entzieht aber der Würze Phosphorsäure; auch die Extraktausbeute soll bei gipshaltigem Wasser geringer sein. Eisenhaltige Wässer werden beim Würzekochen als bedenklich bezeichnet; sie erzeugen mangelhaften Bruch der Würze.

Auf Wasser für Spiritusbrennereien findet das über Brauereiwasser Gesagte grösstenteils gleichfalls Anwendung. Bei der Liqueurfabrikation sind weiche Wässer anzuwenden; durch Alkohol wird bei Anwendung harter Wässer eventuell Gips abgeschieden, der die Klärung verhindert. Faulige Wässer sind für den Geschmack nachteilig. Auch für Essigfabrikation ist reines Wasser, frei von Organismen und in Zersetzung begriffenen Stoffen, zu verwenden.

Bei der Stärkefabrikation ist reines, durchaus klares und farbloses Wasser erforderlich. Chlornatrium in geringer Menge soll vorteilhaft wirken. Bicarbonate von Calcium und Magnesium sind nachteilig, besonders beim Einquellen des Weizens. Zu hoher Eisen-

gehalt dürfte bezüglich der Färbung bei Herstellung besserer Stärkesorten ebenfalls bedenklich sein; auch Thonerde soll graue Stärke liefern. Ebenso wirken zu harte Wässer in dieser Richtung schädlich, da färbende Stoffe auf der Stärke niedergeschlagen werden. Auch hier sind Gährungserreger, Hefe- und Spaltpilze, schädlich; sie bilden fliessende Stärke oder erzeugen organische Säuren (Milchsäure), bewirken schlechten ranzigen Geruch. Für die Zuckerfabrikation ist hauptsächlich auf zu grossen Salzgehalt der Wässer Rücksicht zu nehmen. Salze sind „Melassebilder"; sie verhindern die Krystallisation des Zuckers. Besonders Nitrate sollen in dieser Hinsicht schädlich sein: sie sollen die 6fache Menge von Zucker an der Krystallisation verhindern. Auch Sulfate und Carbonate, weniger Chloride sind nachteilig. Zur Zersetzung geneigtes, unreines Wasser ist möglichst auszuschliessen.

Für die Papierfabrikation ist Gehalt an Eisen gefürchtet; er bedingt in Zeug und Papier Rostflecken. Kalk- und Magnesiasalze sind von Schaden bei Verwendung des Wassers zum Verdünnen der zum Leimen des Papiers bestimmten Harzlösungen wegen partieller Zersetzung derselben. Analog ist für die Cellulosebereitung eisenhaltiges Wasser zu beanstanden. Für beide gilt übrigens auch, dass zu Fäulnis und Zersetzung geneigtes Wasser ungünstig wirken wird. Besonders unangenehm kann bei der Cellulosefabrikation zur Algenbildung neigendes Wasser wirken, da — wenn im Betriebe die Waschwässer etc. alkalisch werden — eingeschleppte Algen wuchern und unter Umständen ernstliche Störungen hervorrufen können. Hier ist ausser grosser Reinlichkeit und rascher Beseitigung der ersten Wucherungen Ansäuerung der Wässer mit schwefliger Säure, resp. Versetzen mit Chlorzinklösung empfohlen worden.

Gehen wir nun zur Gerberei und Leimfabrikation über. In der Gerberei sind wieder Wässer schädlich mit stärkeren Verunreinigungen organischer Natur: sie bedingen ein Verfallen des Leders, besonders bei Temperaturen über 12°; die Haut wird angegriffen. Bicarbonate (und Kohlensäure) wirken schwellend; Chloride schwellen nicht, heben sogar die Wirkung der Säuren in dieser Richtung auf. Beim Gerben mit an Chloriden reichem Wasser erhält man weniger Gewicht; die Häute gerben schwer und man muss mehr Sätze nehmen, um sie gar zu bekommen. Chlorhaltiges Leder zieht mehr Wasser an, wird deshalb nicht fest, bleibt weich: Meerwasser ist sonach nicht zu brauchen. Dagegen wirken günstig Gips und schwefelsaure Magnesia; es ist deshalb sogar Zusatz von Schwefelsäure zu Wasser mit viel Bi-

carbonaten empfohlen worden. Andererseits ist angegeben, dass hartes Wasser kein festes Leder gebe. Auch die Ausnutzung der Gerbematerialien werde durch hartes Wasser beeinflusst. Eisen ist nicht so gefährlich, wird sogar in die Angerbefarben gegeben, damit der Schnitt des Leders dunkler wird. — Auch für die Leimfabrikation kommt die Beschaffenheit des Wassers in Betracht. Die Gerbereiabfälle werden durch weiches Wasser viel vollständiger erschöpft, und Leim, der mit hartem Wasser gekocht ist, löst sich nach dem Trocknen schlecht wieder auf. Auch organische Verunreinigungen, resp. fauliges Wasser dürften zu vermeiden sein.

Bei allen Industrien, wo Verwendung von Seife in Betracht kommt, in grösstem Massstabe wohl bei den Schafwollwäschereien, ist die Verwendung weichen, kalk- und magnesiafreien Wassers von grösster Wichtigkeit. Durch harte Wässer werden aus den Seifenlösungen Kalk- und Magnesiaseifen gefällt, d. h. der Wirkungswert der Seife beeinträchtigt.

Betrachten wir dann die Anforderungen, die an Wasser für Bleicherei, Druckerei und Färberei zu stellen sind, so dürfte hervorzuheben sein, dass diese Anforderungen besonders bei Anwendung der verschiedenen Farben unter Umständen sehr verschieden sein können. Im Allgemeinen ist zunächst daran zu erinnern, dass überall, wo Garn oder fertige Ware längere Zeit mit Wasser in Berührung sind, völlige Klarheit und Farblosigkeit des Wassers, sowie Freisein von suspendierten Stoffen erforderlich ist; sonst tritt leicht Gelbfärbung oder Bräunung ein, die auch durch nachheriges Bleichen nur schwer oder überhaupt nicht mehr zu beseitigen ist. Mit gewerblichen Abwässern verunreinigte Wässer sind hier besonders zu beanstanden. Bei Verwendung eisenhaltiger Wässer entstehen später (bei Behandlung mit alkalischen Mitteln) leicht Rostflecken in der Ware oder bilden sich (bei Behandeln mit Seifenlösungen) schädliche Eisenseifen.

Harte Wässer beeinträchtigen unter Umständen die Nuance der Färbung und bewirken ungleiches Ausfärben; unter gewissen Umständen ist hier aber der Einfluss ein günstiger, z. B. bei der Türkischrotfärberei. (Die Kalksalze zersetzen auch viel Seife beim Waschen.) Als Gegenmittel hat man Zusatz von Oxalsäure vorgeschlagen; sie ist aber nicht unbedenklich wegen ihrer Einwirkung auf die Beizen, die selbst bei richtig berechnetem Zusatz nicht ausgeschlossen ist, da sie unter Umständen vor der Ausscheidung des Calciumoxalates eintritt. Dagegen ist Oxalsäure, gleichzeitig mit der Potasche dem heissen Wasser zugefügt, für die Reinigung der Seifenbäder günstig; Reini-

gung mit Potasche allein wird weniger empfohlen. Gipsgehalt der Wässer wird grösstenteils in der Färberei als bedenklich erachtet; man erhält leicht schlechte, ungleichmässige Töne. Zur Unschädlichmachung von Calcium- und Magnesiumsulfat ist essigsaures Baryum als vorteilhaft empfohlen. Kalk und Magnesia wirken übrigens nicht nur ungünstig durch Verminderung der Wirkung der Seifenlösungen, sondern auch dadurch, dass sich Kalk- und Magnesiaseifen auf der Ware festsetzen und dadurch Streifenbildung und Ungleichmässigkeiten in der Ausfärbung hervorrufen.

Bezüglich der Textilfasern sei noch zweierlei erwähnt: Beim Rösten des Flachses ist weiches Wasser, am besten Regenwasser zu verwenden; Kalk verzögert den Röstprozess. Auch Eisen soll denselben verzögern; ausserdem bewirkt es die Bildung von Rostflecken. Bei der Herstellung der Rohseide ist Verwendung von hartem Wasser beliebt. Die Rohseide ist mit einem Firnis oder Gummi überzogen. Für das Abwickeln der Seide muss das Gummi erweicht, aber nicht gelöst werden; da ist hartes Wasser besser, als weiches. Der Rohseidenproduzent legt also Wert auf hartes Wasser, er erhält so festere Seiden; für den Färber sind aber trotzdem diese schöneren, festeren Seiden unter Umständen wegen ihres mechanisch eingeschlossenen Kalkes bedenklich: wo Kalk liegt, werden die Farbstoffe weniger leicht fixirt und man erhält streifige Ware. Für hellere Ware ist sonach doch mit weichem Wasser hergestellte Seide vorzuziehen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass bei der Wachsverarbeitung stark eisenhaltige Wässer beim Schmelzen zu vermeiden sind, da sie Missfärbung bedingen werden.

Untersuchung des Wassers. Ueber die Prüfung eines Wassers auf seine Brauchbarkeit als Trinkwasser (s. o.) sei hier nur kurz Folgendes erwähnt: Die Menge des Gelösten, die Grösse des beim Abdampfen hinterbleibenden festen Rückstandes bestimmt man durch Eindampfen einer obgemessenen Wassermenge und Trocknen bei bestimmter Temperatur. Suspendierte Substanzen wären vorher durch Filtration zu entfernen und eventuell durch Sammeln auf einem gewogenen Filter und Trocknen zu bestimmen. Der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure ist durch Fällung mit Chlorbaryum, der Gehalt an Chlor durch Titration mit Silberlösung zu bestimmen. Die Härte des Wassers erfährt man durch Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes (Fällung als Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat) und Berechnung als CaO und MgO. Den Grad der Härte pflegt man in sog. Härte-

graden auszudrücken, von denen deutsche und französische Grade zu unterscheiden. Ein Wasser, das 20 deutsche Härtegrade zeigt, enthält in 100 000 T. 20 T. CaO, ein solches mit 20 französischen Graden würde 20 T. $CaCO^3$ enthalten. Dabei kommt in beiden Fällen für MgO oder $MgCO^3$ eine äquivalente Menge an CaO oder $CaCO^3$ mit in Ansatz. Die organische Substanz oder, richtiger gesagt, den durch dieselbe bedingten Grad der Oxydierbarkeit eines Wassers ermittelt man durch Titration mit Kaliumpermanganat. Ammoniak wird kolorimetrisch mittelst einer alkalischen Lösung von Kaliumquecksilberjodid (*Nessler's* Reagens) bestimmt, salpetrige Säure kolorimetrisch mit Jodzinkstärkelösung, und Salpetersäure durch Titration mit Indigolösung. Bez. d. Nähern vgl. z. B. *Medicus*, *Massanalyse*. Dass bakteriologische Prüfung angezeigt sei, ist nach dem früher Gesagten wohl selbstverständlich.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein Wasser als Kesselspeisewasser verwendbar sei, genügt in der Regel die quantitative Bestimmung von Kalk und Magnesia, d. h. die Härtebestimmung. Dabei ist zwischen Gesamthärte, temporärer und permanenter Härte zu unterscheiden. (Bezüglich der Härtebestimmung durch Titration mit Seifelösung sei bemerkt, dass sie nur zur Vergleichung von Wässern gleichen Ursprungs, also mit annähernd gleichen Kalk- und Magnesiagehalten brauchbar ist.) — Für die Fälle, wo ein möglichst wenig verunreinigtes Wasser erforderlich ist, gelten die bezüglich des Trinkwassers üblichen Methoden. Eisen kann bei grossen Mengen gewichtsanalytisch als Oxyd bestimmt werden; bei geringem Eisengehalt bestimmt man kolorimetrisch mit Ferrocyankalium.

Schliesslich sei noch des Bleigehaltes des Wassers bei Anwendung von Bleirohren für Leitungen gedacht. Blei wird vom Wasser gelöst bei Gehalt an freier Kohlensäure und Luft:

$$Pb + 2CO^2 + O + H^2O = Pb(CO^3H)^2;$$

auch Ammoniak und Chloride begünstigen die Lösung. Häufig bildet sich im Innern indessen eine unlösliche Schicht z. B. von basischem Carbonat, die vor weiteren Angriffen schützt. Im Allgemeinen ist die Verwendung der Bleirohre unbedenklich.

Abwässer. Die Wässer unserer Bäche und Flüsse werden verunreinigt durch menschliche Abfallstoffe und durch die Abwässer der Industrien. Bei den menschlichen Abfallstoffen liegt der Gedanke nahe, sie für die Landwirtschaft zu verwerten. *Fischer* berechnet z. B. den theoretischen Wert der menschlichen Entleerungen für 1000 Personen aufs Jahr für Fäces 700 M.,

Harn 4500. Trotzdem ist „der praktische Wert meist negativ, d. h. besonders die Bewohner der Städte müssen den diese „wertvollen" Stoffe abholenden Landleuten und Unternehmern erheblich zuzahlen. Die Verarbeitung zu Poudrette etc. scheint aussichtslos zu sein, da die Verarbeitungskosten den Wert der erhaltenen Produkte übersteigen". Das Reinlichkeitsbedürfnis und vor allem gesundheitliche Anforderungen drängen zum Schwemmsystem, da nur dieses für rasche und sichere Entfernung dieser Stoffe sorgt.

Ehe aber diese Schwemmwässer in die Flüsse etc. eingelassen werden können, sind sie zu reinigen, was geschehen kann durch mechanische Absonderung der schwebenden Stoffe, Zusatz chemischer Mittel und Berieselung. Bei der mechanischen Reinigung kommen in Betracht Absitzenlassen und Filtration; diese Reinigung entfernt nur die ungelösten Stoffe; der Niederschlag geht, da er organische Stoffe enthält, leicht in Fäulnis über. (Auch Reinigung durch Elektrizität ist hier empfohlen worden; ob mit Erfolg, scheint sehr fraglich). Das wichtigste Mittel für chemische Reinigung ist der Kalk. Es wird das Schwemmwasser in Klärbecken mit Kalkmilch versetzt; als Niederschlag setzt sich ein zur Fäulnis neigender Schlamm ab, der in Gruben gebracht durch Verdunstung und Einsickerung trocknet. Kalk vermindert zwar den Gesamtgehalt an löslichen Stoffen, der organische Stickstoff wird aber nicht zur Hälfte entfernt, der Ammoniakgehalt durch Zersetzung der organischen Stoffe sogar vermehrt. Es ist vorgeschlagen worden, Kohlensäure (bez. kohlensäurehaltige Luft) einzuleiten, um durch Bildung eines neuen Niederschlags im kalkhaltigen Wasser den Rest der organischen Stoffe mit niederzureissen; doch werden in einem — nach der Fällung durch Kalk allein — noch alkalisch reagierenden Wasser die Bakterien allmählich getötet, nicht dagegen in mit Kohlensäure neutralisiertem Wasser. Andrerseits ist das Einleiten von Wässern mit überschüssigem Kalk in die Flussläufe bedenklich. (Ausser Kalk sind vorgeschlagen Verbindungen von Thonerde, Eisen, Magnesia, Zink etc.) Am besten bewährt hat sich von allen Reinigungsmethoden die Berieselung, die darauf beruht, dass die Schwemmwässer, Schmutzwässer etc. auf Felder geleitet und dort ausgebreitet werden; der Boden hat die Fähigkeit, solche Flüssigkeiten. selbst Jauche, so zu reinigen, dass sie farblos und klar ablaufen. Die suspendierten Stoffe werden mechanisch zurückgehalten, die gelösten Stoffe verschwinden insoweit, als sie wie die organischen Stoffe im Boden oxydiert oder wie die Mineralstoffe oder mineralisierten Stoffe von den Pflanzen direkt aufge-

nommen werden. Die Bodenabsorption spielt für die Entfernung der Mineralstoffe nach *König* eine geringere Rolle. Dem Wasser wird auch wieder Luftsauerstoff zugeführt. *König* legt überhaupt auf das Zuführen von Luft zu Abwässern grössten Wert.

Bezüglich der industriellen Abwässer ist zunächst zu unterscheiden zwischen anorganischen und organischen Verunreinigungen. Die anorganischen Verunreinigungen sind im Allgemeinen die unschädlicheren oder wenigstens leichter unschädlich zu machen. Alkalien und Säuren sind zu neutralisieren, Eisensalze (aus Grubenwässern) sind durch Kalk zu fällen etc. Giftige Mineralstoffe, z. B. Arsensäure, dürfen selbstverständlich nicht in die Wässer eingeführt werden. Viel gefährlicher, weil schwieriger zu beseitigen und weil zu Fäulnis, Ansiedelung und Vermehrung von Mikroorganismen, zu Pilz- und Algen-Wucherungen Veranlassung gebend, sind die organischen Verunreinigungen der Abwässer der Industrie der Kohlehydrate, der Färbereien, Gerbereien etc. Sie sind, ähnlich wie die Abwässer der Städte, die Schwemmwässer etc., soweit möglich zu reinigen; auch hier hat sich wohl die Berieselung, besonders nach vorheriger chemischer Reinigung und Entfernung der fällbaren Stoffe, als bestes Mittel bewährt. Solche Fabriken sollen überhaupt, wo irgend durchführbar, nur an stärkeren Wasserläufen angelegt werden; dort hilft die starke Verdünnung und die Selbstreinigung des Wassers mit durch Fällung, Oxydation, Absorption durch Pflanzen etc. Ueber die Beschaffenheit und Reinigung der Abwässer der einzelnen Industrien sind die Werke von *König* und *Fischer* zu vergleichen; betont sei nur noch, dass die Entfernung der suspendierten und fällbaren Teile nicht immer die Unschädlichkeit eines Abwassers bewirkt; gerade die nur schwer fassbaren organischen Stoffe sind die gefährlichsten Feinde.

Wasser als Lösungsmittel. Gehen wir nun zur Besprechung der Verwendung des Wassers als Lösungsmittel über, so ist wohl nur daran zu erinnern, dass Wasser das nächstliegende Lösungsmittel für die Technik ist. Es löst Gase, flüssige und feste Körper auf; immer ist die relative Löslichkeit von der Natur des zu lösenden Stoffes abhängig: manche sind so gut wie unlöslich in Wasser. Bei Lösung (Absorption) von Gasen nimmt die Löslichkeit im Allgemeinen mit steigender Temperatur ab; nur bei Lösung von Wasserstoff erscheint der Absorptionskoeffizient unabhängig von der Temperatur. Die Löslichkeit nimmt immer dem Druck proportional zu. Wird ein Gemenge zweier oder mehrerer Gase gelöst, so erfolgt die Absorption der einzelnen Gemengteile proportional dem Partialdrucke, den jeder

dieser Gemengteile für sich ausübt; eine interessante Anwendung dieses Satzes behufs Gewinnung von Sauerstoff aus der Atmosphäre soll später besprochen werden. — Auf das Lösungsvermögen für Flüssigkeiten hat die Temperatur nur geringen Einfluss. Der Siedepunkt der Lösungen liegt zwischen dem der Gemengteile und ist vom Mischungsverhältnis abhängig. Man hat darauf die Bestimmung des Alkoholgehaltes wässeriger Flüssigkeiten mittelst des Ebullioskops gegründet. Die Gemengteile von niederem Siedepunkte verdampfen aber rascher, so dass sich Mischungsverhältnis und Siedetemperatur beständig ändern. — Die Löslichkeit fester Körper steigt im allgemeinen mit der Temperatur; doch ist die Zunahme sehr verschieden. (Dass Gips in der Kälte löslicher ist, als in der Wärme, ist früher erwähnt worden.) Eine Anwendung der verschiedenen Differenz der Löslichkeit von Natrium und Kaliumnitrat, Kalium- und Natriumchlorid in der Kälte und bei Siedehitze werden wir bei der Salpeterkonversion kennen lernen. Salze mit geringer Differenz der Löslichkeit in der Kälte und Hitze werden sich nicht durch Abkühlung gesättigter Lösungen gewinnen lassen; man gewinnt sie, z. B. das Kochsalz durch Abdampfen der Lösung, d. h. durch Entfernung des Lösungsmittels. Sie werden in dem Masse, als das Wasser verdunstet, sich ausscheiden und werden aus der heissen, weiter verdampfenden Flüssigkeit ausgeschöpft oder „ausgesoggt“; sie werden deshalb als „Soggesalze“ bezeichnet. Salze mit grosser Differenz der Löslichkeit in Kälte und Hitze gewinnt man durch Herstellen für die Siedehitze gesättigter Lösungen und nachheriges Erkaltenlassen derselben.

Löst man Salze in Wasser, so tritt Temperaturerniedrigung ein: es wird zur Lösung Wärme verbraucht. Die Grösse der Temperaturerniedrigung ist für verschiedene Salze verschieden. Man versteht unter Lösungswärme die Wärmemenge, die bei Lösung von 1 g Salz der Lösung zugeführt werden muss, um die Temperatur konstant zu erhalten. Sie ist verschieden nach der Wassermenge, in welcher 1 g Salz gelöst wird, und hängt von der Temperatur ab, bei der die Lösung erfolgt. Auf der Lösungswärme (und der Schmelzwärme) beruhen die Kältemischungen, die später Erwähnung finden werden. (Zu berücksichtigen ist, dass bei Lösung unter Umständen auch chemische Bindung stattfindet, dass also auch ausnahmsweise Lösung von Wärmeentwicklung begleitet ist.)

Dampferzeugung. Führen wir dem Wasser Wärme zu, so wird seine Temperatur bis zum Siedepunkt erhöht, dann geht es bei weiterer Wärmezufuhr in Dampf über. Zunächst ist das Wasser von der An-

fangstemperatur, mit der es in den Kessel eingebracht wird, auf 100° zu erwärmen; dazu ist für 1 kg und 1° C. 1 Cal. aufzuwenden. Dann muss das flüssige Wasser von 100° in Dampf von 100° übergeführt werden, wofür die Verdampfungswärme = 537 Cal. pro kg Wasser zuzuführen ist.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst als Eis, verdunstet das Wasser von der Oberfläche aus; allein erst dann, wenn die Dampfbildung auch im Innern der Flüssigkeit erfolgt, siedet das Wasser. Die Temperatur, bei der dies stattfindet, der Siedepunkt, hängt vom Druck ab und liegt bei normalem Luftdruck (760 mm) bei 100° C.

Erhitzen wir Wasser in einem geschlossenen Kessel, so füllt sich der vom Wasser freigelassene Raum mit Dampf, der zunächst mit der vorhandenen Luft gemengt ist. Lässt man dies Gemenge abströmen, schliesst wieder und erhitzt einige Zeit auf eine bestimmte, gleichbleibende Temperatur, so erreicht man den Zustand, wo keine weitere Verdampfung mehr eintritt, wo sich soviel Dampf entwickelt hat, als bei dieser Temperatur möglich ist. Der Dampf hat dann das Maximum der Spannkraft erreicht und heiss gesättigt. Dämpfe von höherer Spannung bei derselben Temperatur existieren nicht.

Erhöht man die Temperatur, so tritt dieser Gleichgewichtszustand später ein, d. h. es verdampft wieder Wasser, aber nur so lange, bis der Dampf das Maximum der Spannung erreicht hat, bis er gesättigt ist. (Auf dieser Möglichkeit, Wasser in geschlossenen Gefässen über seinen normalen Siedepunkt zu erhitzen, wobei der Druck des am Entweichen verhinderten Dampfes mit der Temperatur steigt und die weitere Dampfbildung unmöglich macht, beruht die Verwendung der *Papin*schen Digestoren, der Autoklaven etc.)

Führt man dem Dampfkessel stets soviel Wärme zu, dass die Temperatur gleichbleibt, und lässt Dampf abströmen, so entwickelt sich aus dem Wasser stets soviel neuer Dampf, dass der Kesseldampf gesättigt bleibt und gleiche Spannkraft behält. Führt man weniger Wärme zu, so sinkt die Temperatur im Kessel und man hat dann zwar auch gesättigten Dampf, aber von geringerer Spannung; führt man umgekehrt mehr Wärme zu, und steigt die Temperatur, so hat man gesättigten Dampf von höherer Spannkraft.

Die Volumeinheit von bei höherer Temperatur gesättigtem Wasserdampf enthält mehr Wasser, als die Volumeinheit von bei niederer Temperatur gesättigtem Dampfe, daher ist auch die Dichte grösser. Dichte und Druck der Sättigung (Spannkraft) stehen in bestimmten, von der Temperatur abhängigen Verhältnisse, und der in einem ge-

schlossenen Gefässe befindliche Dampf bleibt bei allen Temperaturen gesättigt, so lange Wasser vorhanden ist. Wird aber gesättigter Dampf bei Abwesenheit von Wasser in einem geschlossenen Gefässe erwärmt, so steigt seine Spannkraft; er hört aber auf, gesättigt zu sein, und nimmt den Zustand der Ueberhitzung an. Da er sein Volum nicht ändern kann, bleibt die Dichte dieselbe. Lässt man umgekehrt gesättigten Dampf expandieren und hält durch Wärmezufuhr seine Temperatur konstant, so tritt er auch aus seiner Sättigung heraus, verliert aber gleichzeitig an Spannung und Dichte und verhält sich, wie überhitzter Dampf. Als überhitzt kann daher der Dampf bezeichnet werden, der bei gleicher Dichte eine höhere Temperatur oder bei gleicher Temperatur eine geringere Dichte besitzt, als gesättigter Dampf.

Als nassen Dampf bezeichnet man das Gemenge von Dampf und tropfbarflüssigem Wasser, das bei rascher Dampfentwickelung ausströmt; trockner Dampf ist frei von tropfbarflüssigem Wasser. Bei besseren Dampfkesseln ist stets ein Dampftrockner (zur Scheidung des flüssigen Wassers) angeordnet.

Bei der Kondensation des Dampfes zu tropfbarflüssigem Wasser wird Wärme frei; der Dampf wird deshalb häufig zur Wärmeübertragung, zum Erhitzen von Flüssigkeiten etc., benutzt. Leitet man den Dampf direkt in die zu erhitzende Flüssigkeit ein, so erhitzt man mit direktem Dampf; hier wird das kondensierte Wasser sich der Flüssigkeit beimischen. Will man letzteres nicht, so arbeitet man mit indirektem Dampf, d. h. man leitet den Dampf durch in der Flüssigkeit liegende Röhren, so dass nur die Wärme durch die Röhrenwandung hindurch übertragen, das Kondensationswasser dagegen am Ende der Rohrleitung nach aussen abgeführt wird.

Die Dampfspannung bei Kesseln, Autoklaven etc. wird in Atmosphären ausgedrückt. Hier sind alte und neue Atmosphären zu unterscheiden. Eine alte Atmosphäre ist gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 0° C. und 760 mm Höhe = 1,033 kg auf den Quadratcentimeter, eine neue Atmosphäre ist gleich dem Drucke von 1 kg auf den Quadratcentimeter. Ferner ist zu unterscheiden zwischen absoluten und effektiven Atmosphären. Die absoluten Atmosphären werden von 0 mm, die effektiven, nach denen in der Praxis gezählt wird, von 760 mm an gerechnet.

Siedeverzüge. Beim Beginn des Siedens ist die Flüssigkeit in den untern, unmittelbar geheizten Schichten wärmer, als in den obern Schichten. Am Boden entstehen Dampfblasen, die beim Aufsteigen in

die kälteren Schichten wieder kondensiert werden und dabei das sog. Singen bewirken; erst wenn die Temperatur der ganzen Flüssigkeit gleichförmiger wird, steigen die Blasen an die Oberfläche. Das Freiwerden von absorbierten Gasen (Luft, Kohlensäure etc.) begünstigt das Sieden. Eine Flüssigkeit siedet, wenn sie Luft absorbiert enthält, sie siedet nicht, wenn sie luftleer ist. Ist Wasser durch Auskochen luftarm geworden, so liegt der Siedepunkt um so höher, je ärmer dasselbe an Gasbläschen ist. Gewöhnliches Wasser siedet z. B. bei 6 Atmosphären Druck bei 160°, luftarmes erst bei 200°, 300° und höher. Lässt man nun bei Kesseln Dampf ins Freie ausströmen oder öffnet die Ventile, tritt also Abnahme des Druckes ein, so kann diese so rasch stattfinden, dass heftige und stossweise Dampfentwicklung, dass Explosion des Kessels eintritt.

In Metallgefässen tritt das Sieden um 1 bis $1^1/_2{}^0$ früher ein, als in den schlechter leitenden Glas- und Porzellangefässen. Auch die Beschaffenheit der Gefässwände ist von Einfluss: glatte Wände verzögern durch die stärkere Adhäsion der Dampfblasen das Eintreten des Siedens; es entstehen plötzlich grosse Dampfblasen, findet stossweises Sieden statt. Durch Einbringen scharfkantiger Körper (Metallspähne, Glassplitter etc.) kann vorgebeugt werden.

Dann kann auch das *Leidenfrost*'sche Phänomen in Betracht kommen. Aehnliche Erscheinungen treten unter Umständen bei Kesseln ein, z. B. beim Einlassen von frischem Wasser in leergebrannte Kessel mit überhitzten Wänden, und geben zu Explosionen Veranlassung.

Kälte und Eiserzeugung. Die Verwendung von Kälte und Eis ist in der Industrie, wie in den Haushaltungen, in fortwährendem Steigen begriffen. Es sei — abgesehen von dem grossen Bedarfe der Brauereien — an die Brennereien, Molkereien, Farbenfabriken, an die Verwendung zur Konservierung und beim Transport der Nahrungsmittel erinnert. Früher fand nur natürliches Eis Verwendung, jetzt bürgert sich immer mehr künstliches Eis und künstliche Kälteerzeugung ein. Man benutzt zum Kühlen jetzt vielfach abgekühlte Salzlösungen, die sich auf —20° und noch tiefer abkühlen lassen, ohne zu gefrieren, und die durch Rohrsysteme in die zu kühlenden Räume (Gähr- und Lagerkeller etc.) eingeführt werden.

Kälte können wir nun erzeugen, wenn wir Vorgänge sich abspielen lassen, die mit Wärmeabsorption verknüpft sind: Verflüssigung fester Körper, Vergasung oder Verdunstung flüssiger Körper und Ausdehnung komprimierter Gase. Wir haben sonach zu besprechen die Kälte- und Eiserzeugung mittelst Kältemischungen, durch Verdunsten und durch

Expansion. Vorher seien einige Bemerkungen bezüglich des Natureises gegeben.

Natureis. Ein grosser Teil des Bedarfes an Kälte kann durch Beschaffung und Aufbewahrung von Natureis gedeckt werden, das unter Umständen nach wärmeren Gegenden, in warmen Wintern weithin transportiert wird. Zur Aufbewahrung dienen Eishäuser, Eisgruben und -keller, sowie Eisschober (Tristen). Es ist dabei das Eis durch isolierende, schlecht wärmeleitende Schichten gegen den Einfluss der Erd- und Luftwärme möglichst zu schützen und dafür zu sorgen, dass das Schmelzwasser ungehindert abfliessen kann. Die näheren Konstruktionen sind hier natürlich nicht zu besprechen; es sei nur erinnert, dass Eis sich um so besser konserviert, je grösser die Masse, je dichter es gelagert ist und je kälter es eingeführt wurde. In letzterem Falle ist zunächst eine grössere Wärmemenge erforderlich, bis das Eis auf 0^0 erwärmt wird; dann erst kann die weiter zutretende Wärme (als Schmelzungswärme) das Eis verflüssigen. (Die Schmelzungswärme des Eises beträgt 79,25 Wärmeeinheiten.) Dass Eis von niederer Temperatur beim Kühlen energischer wirkt, mehr zu leisten vermag, als Eis von 0^0, ist wohl selbstverständlich.

Da das Natureis häufig verunreinigt ist, dürfte Kunsteis für Zwecke der Konservierung etc. vorzuziehen sein, wenn es auch durch eingeschlossene Luftbläschen milchig trübe erscheint. (Klareis lässt sich auch hier erhalten durch Bewegen des gefrierenden Wassers.)

Kältemischungen. Löst man Salze in Wasser, so wird bei ihrer Verflüssigung, wie beim Schmelzen, Wärme verbraucht; Salpeter z. B. bringt beim Lösen in Wasser starke Erniedrigung der Temperatur hervor. Da ferner Salzlösungen bei niedrerer Temperatur gefrieren als Wasser, so wird eine Gemenge von Schnee und Kochsalz zunächst flüssig; die Temperatur sinkt dann infolge des Wärmeverbrauchs bei der Verflüssigung so stark, dass — bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von Salz — der Gefrierpunkt der gesättigten Salzlösung erreicht wird. Wir sind sonach im Stande, durch die auf diesem Verhalten beruhenden sog. Kältemischungen Kälte zu erzeugen. Die Mischungen sind um so wirksamer, je niedriger die Anfangstemperatur der Mischungsteile ist, je mehr Wärme bei der Verflüssigung gebunden wird (d. h. je grösser die Schmelzungswärme ist), je grösser die Löslichkeit der Salze ist und je tiefer der Gefrierpunkt der Lösung liegt.

Es sei hierüber (nach *Fischer*) die Tabelle von *Meidinger* gegeben. Die letzte Spalte giebt die Kosten von 120 Cal., d. h. für die Kältemenge, welche etwa zur Herstellung von 1 kg Eis erforderlich

Meidinger's Tabelle von Kältemischungen.

Nummer	Mischung	Temperaturabnahme	Spezif. Wärme der Lösung	Spezif. Gewicht der Lösung	Gesamtwärmeverlust in Wärmeeinheiten von 1 kg Mischung	Gesamtwärmeverlust in Wärmeeinheiten von 1 l Mischung	Für 120 Kalorien aufzuwenden: Salz	Für 120 Kalorien aufzuwenden: Lösungsmittel	Für 120 Kalorien aufzuwenden: Kosten in Mark
1	1 T. Kochsalz, 3 T. Eis	81,5°	0,83	1,18	100	120	0,5	1,5	0,34—0,12
2	3 T. kryst. Glaubersalz, 2 T. konz. Salzsäure	37	0,74	1,31	55	71	2,7	1,8	1,0—0,6
3	1 T. Salmiak, 3 T. Wasser	19	0,80	1,07	30	32	2,1	6,3	2,9—2,4
4	1 T. salpeters. Ammonium, 1 T. Wasser	29	0,70	1,22	40	49	3,1	3,1	9,5—8,7
5	1 T. „ „ , 1 T. Salmiak, 2 T. Wasser	25	—	—	—	—	—	—	—
6	2 T. salpeters. Ammonium, 1 T. Salmiak, 3 T. Wasser	30	0,70	1,20	42	51	3	3	7,6—6,8
7	1 T. Pariser Salz, 1 T. Wasser	30	0,70	1,20	42	51	3	3	9,6—6,8
8	1 T. „ „ , 2 T. „	23	0,80	1,13	35	40	2,4	4,8	7,7—4,7
9	1 T. „ „ , 3 T. „	18	0,85	1,10	30	33	2,1	6,3	6,8—4,7
10	1 T. salpeters Kalium, 6 T. Wasser	11	0,87	1,10	20	22	1,8	10,8	1,8—1,4
11	1 T. „ Natrium, 2 T. „	15	0,76	1,26	23	29	3,6	7,2	3,3—1,8
12	1 T. Chlorkalium, 3 T. Wasser	14	0,80	1,17	23	26	2,8	8,4	2,1—1,7
13	1 T. kryst. Soda, 2 T. Wasser	12	0,90	1,13	23	25	3,6	7,2	1,0—0,7
14	1 T. kryst. Glaubersalz, 4 T. Wasser	11	0,90	1,08	20	21	2,5	10	0,4—0,3
15	3 T. Salmiak, 2 T. Salpeter, 10 T. Wasser	26	0,76	1,15	40	46	2,1	4,2	2,6—2,2
16	3 T. Salmiak, 2 T. Salpeter, 4 T. kryst. Glaubersalz, 9 T. Wasser	32	0,72	1,22	50	61	2,5	2,5	1,8—1,6.

ist. *Fischer* bemerkt hiezu: „Mit Ausnahme der Salzeismischung wird man mit den angegebenen Mengen im Sommer allerdings kaum 0,5 kg, mit den Mischungen 10 bis 14 aber überhaupt kein Eis erhalten können. Die Mischungen 6 und 7, welche nach *Meidinger* identisch sind, erzeugen etwa dieselbe Abkühlung, wie 16; 15 und 16 lassen sich jedoch wegen Zersetzung durch Abdampfen nicht wiedergewinnen.“ Die Preise sind berechnet ohne Wiedergewinnung der Salze. Hat man Schnee oder Eis zur Verfügung, so ist die in den Laboratorien, zur Herstellung von Gefrornem etc. übliche Kochsalzeismischung die vorteilhafteste. (Noch niedrere Temperaturen erhält man durch Mischen von Schnee mit mässig verdünnten Säuren.)

Die Kältemischungen können der Natur der Sache nach nur im Kleinen Verwendung finden in Laboratorien, Konditoreien etc.; für den Grossbetrieb sind sie zu kostspielig.

Kälte durch Verdunstung. Bei der Verdunstung von Flüssigkeiten wird Wärme verbraucht; diese wird der verdunstenden Flüssigkeit und der Umgebung entzogen. Es kann also durch rasche Verdunstung bedeutende Temperaturerniedrigung erzielt werden. Längst bekannt ist dies Verhalten in der Verwendung der Kühlkrüge (*Alcaraza's*): Wasser wird in porösen Thonkrügen aufbewahrt, von deren Oberfläche das durchsickernde Wasser verdunstet und so die im Innern befindliche Flüssigkeit kühl erhält. In Ostindien wird Eis in der Weise gewonnen, dass man in Gruben auf eine hohe Strohschicht nachts poröse Thonschalen mit Wasser stellt. Teils durch Ausstrahlung der Wärme gegen den klaren Himmel, teils infolge der Verdunstung des durchsickernden Wassers erstarrt das Wasser in den Schalen zu Eis.

Diese Wärmebindung bei der Verdunstung hat man bei Konstruktion von Kälte- und Eismaschinen benutzt, indem man geeignete billige Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkte, die bei ihrer Verdunstung viel Wärme binden, d. h. hohe Verdampfungswärme besitzen, verwendet. Solche Flüssigkeiten sind Aether, Methyläther, Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure und das *Pictet*'sche Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure. Die grösste Kälte erzeugt beim Verdunsten flüssige Kohlensäure, dann folgen Ammoniak, Methyläther, schweflige Säure, Aethyläther.

Geht die Verdunstung ohne äussere Wärmezufuhr vor sich, so wird alle für die Vergasungsarbeit nötige Wärme der Flüssigkeit selbst entzogen und die Temperatur sinkt um so tiefer, je niedriger ihr Siedepunkt liegt. Aethyläther erzeugt nur unter Druckverminderung

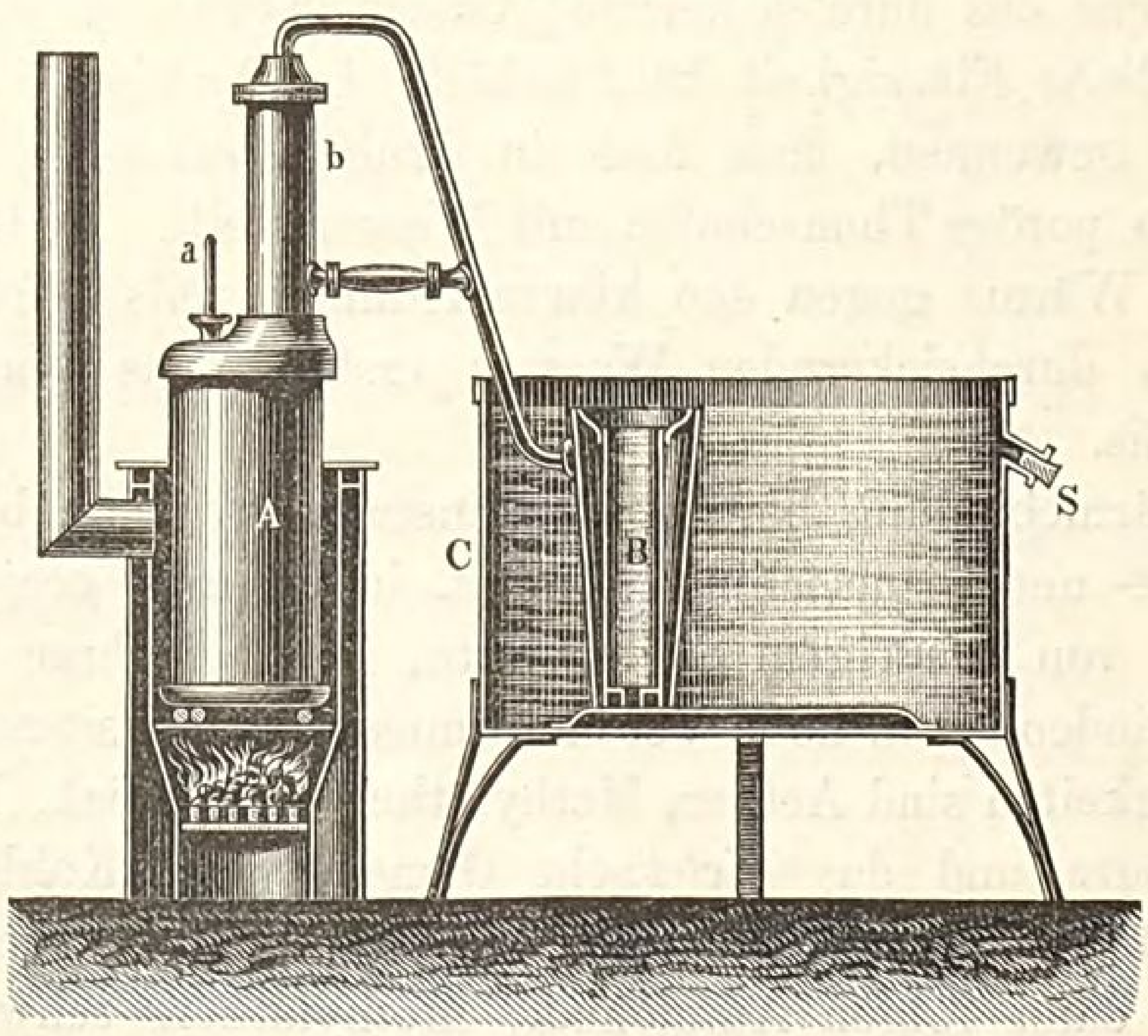
Kälte; bei Wasser liegt die Sache noch ungünstiger. Doch hat man grosse Eismaschinen gebaut, in denen Wasser durch rasche Verdunstung zum Gefrieren gebracht wird: es wird aus den Behältern die Luft möglichst abgesaugt und dann werden die sich bildenden Wasserdämpfe durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert.

Die Dämpfe oder Gase, die bei der Verdunstung gebildet werden, können entweder durch Absorption (in geeigneten Lösungsmitteln) oder durch Kompression (Druck) wieder verflüssigt werden, wodurch neue Verwendbarkeit erzielt werden muss. Man unterscheidet sonach Absorptions- und Kompressionsmaschinen. Von besonderer Wichtigkeit sind die Maschinen mit Verwendung von flüssigem Ammoniak und mit *Pictet*'s Flüssigkeit.

Als Absorptionsmaschine sei die *F. Carré*'sche Ammoniakeismaschine besprochen. Sie ist entweder als intermitterende Maschine für den Hausgebrauch (für Spitäler etc.) oder als kontinuierliche zur Eisfabrikation konstruiert.

Bei der kleinen Maschine für intermittierenden Betrieb haben wir (Fig. 20, 21; *Fischer*, *chem. Technologie d. Wassers*) einerseits einen schmiedeisernen Kessel A mit konzentrierter wässeriger Ammoniak-

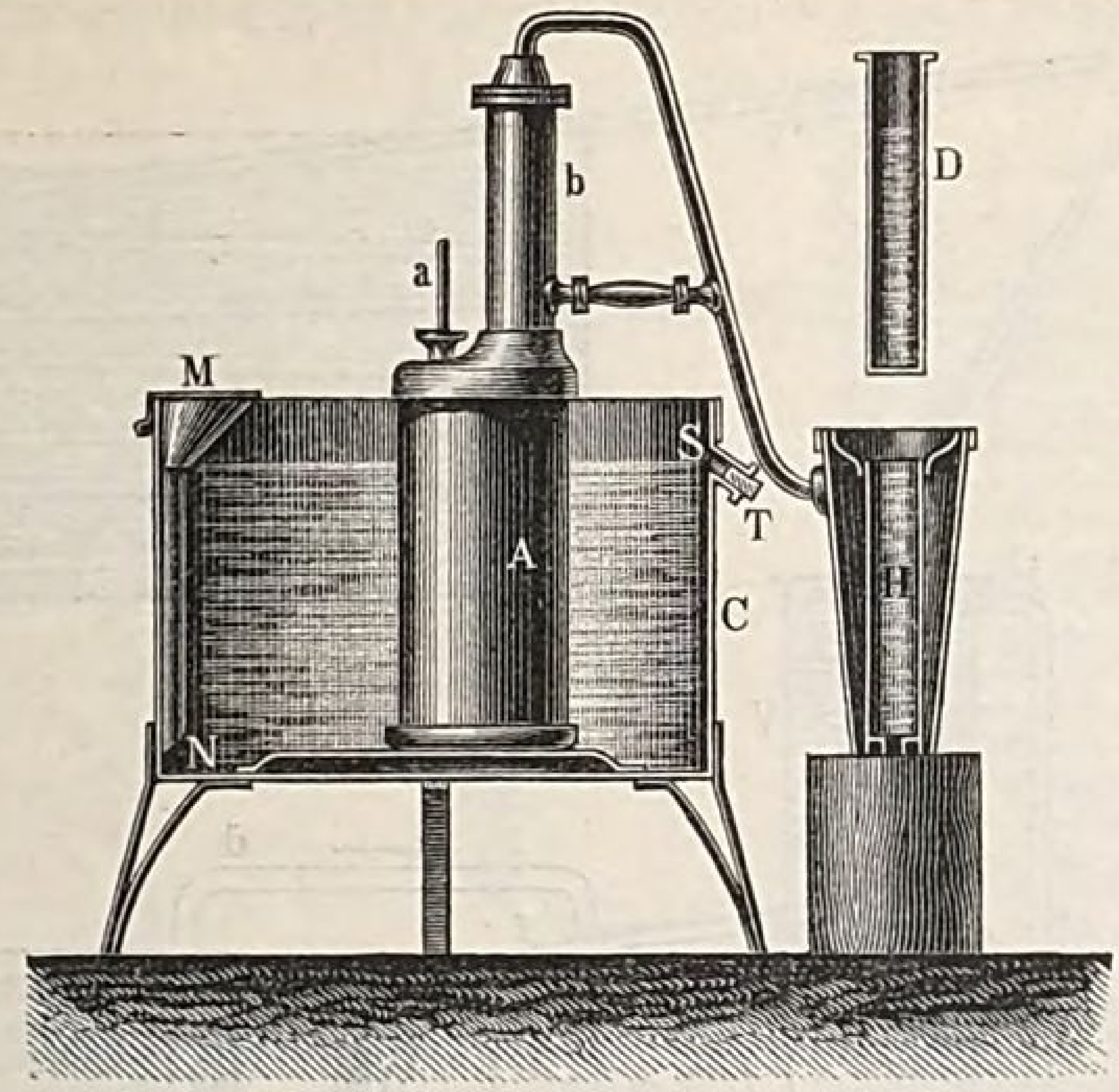
Fig. 20.



flüssigkeit, andrerseits einen Kondensator B zur Aufnahme des gasförmigen Ammoniaks. Erwärmt man den Kessel auf ca. 130°, so entwickelt sich das Ammoniak gasförmig und entweicht in den Kondensator, der in einem mit kaltem Wasser gefüllten Kühlgefäss C steht. Hier wird es durch den Druck, den das Gas selbst ausübt, zur Flüssig-

keit kondensiert. Nun hebt man den Kessel aus dem Ofen, setzt ihn in das Kühlgefäss, so dass der Kondensator frei steht, und giebt die

Fig. 21.

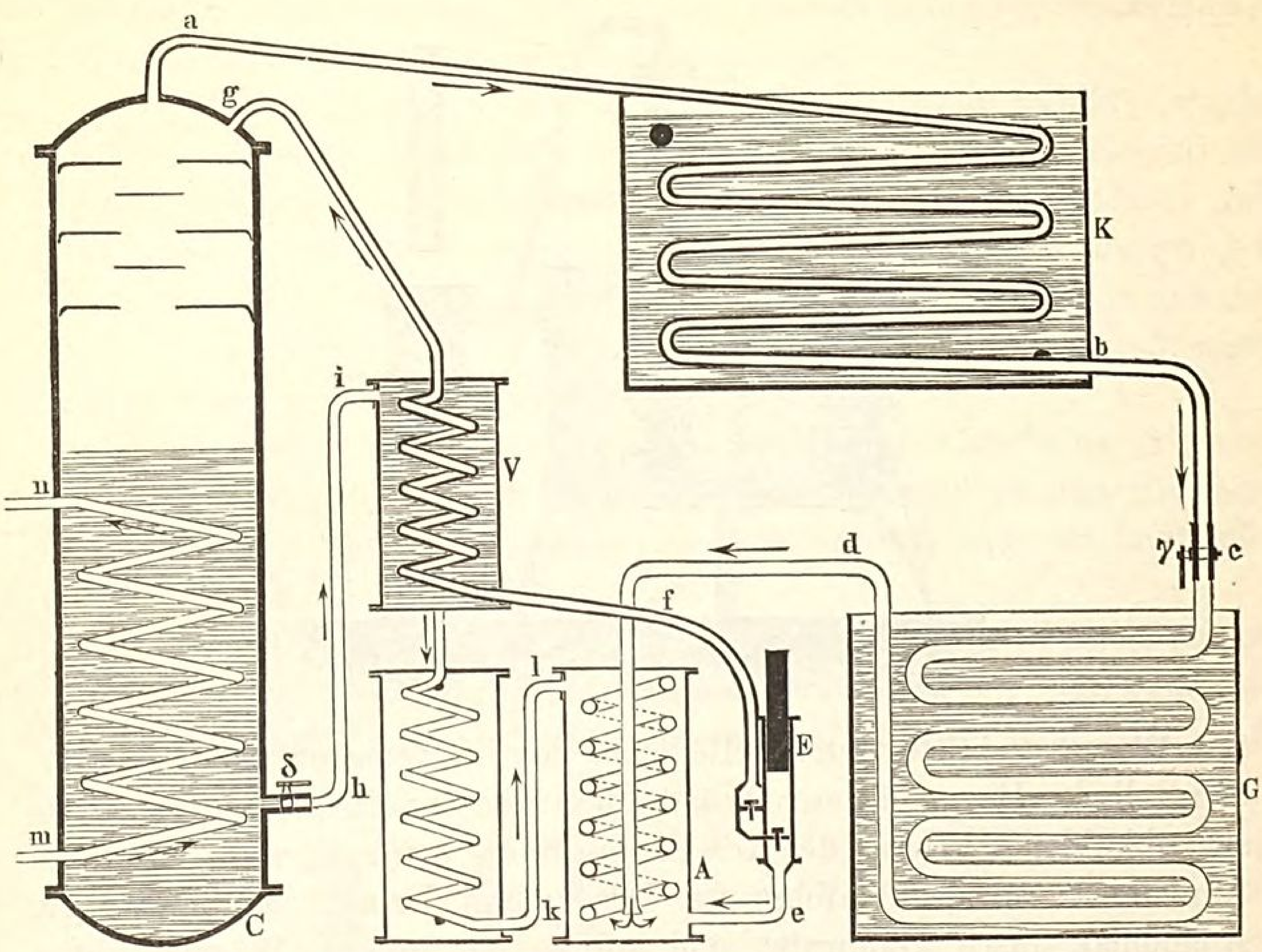


mit Wasser gefüllte Gefrierzelle D in den Kondensator, indem man in den Cylinder H zur besseren Wärmeübertragung Salzlösung giesst. Das sich abkühlende Wasser des Kessels absorbiert nun rasch das gasförmige Ammoniak, so dass infolge der Druckverminderung das verflüssigte Ammoniak rasch verdunstet und infolge der grossen Wärmebindung das Wasser der Gefrierzelle zu Eis erstarren lässt.

Bei der grossen, für kontinuierlichen Betrieb konstruierten, in der Technik verwendeten Maschine (vgl. die schematische Ansicht in Fig. 22; *Lintner*, *Bierbrauerei*) wird die wässerige Ammoniaklösung in einem Kessel C (hier durch Dampfleitung m n) erhitzt, das Ammoniak unter einem Druck von 7—9 Atmosphären bei ca. 150° C. in ein Röhrensystem a b hinüber destilliert und dort unter demselben Drucke durch Kühlwasser (in K) zu flüssigem Ammoniak von ca. 25° C. kondensiert. Diese Flüssigkeit gelangt durch einen regulierbaren Hahn γ in den aus Röhren c d in Kasten G bestehenden Refrigerator, wo sie unter einem Druck von 1,5 Atmosphären rasch in Dampf übergeht und die hiezu erforderliche grosse Verdunstungswärme der die Röhren umgebenden Flüssigkeit (Salzlösung, in der Regel Chlorcalciumlösung) entzieht. Um die Ammoniakdämpfe zurückzugewinnen, wird das aus dem Refrigerator abströmende Gas im Einsaugegefäss A von kaltem Wasser absorbiert und als wässeriges Ammoniak durch e mittelst der Saugdruckpumpe E nach f in das Rohr, das im Temperaturwechselgefäss V sich befindet, ge-

leitet. Hier erwärmt es sich und gelangt bei g in den Kessel C. Ein Teil des Gases geht hier sofort aus der Lösung weg; diese fliesst mit

Fig. 22.



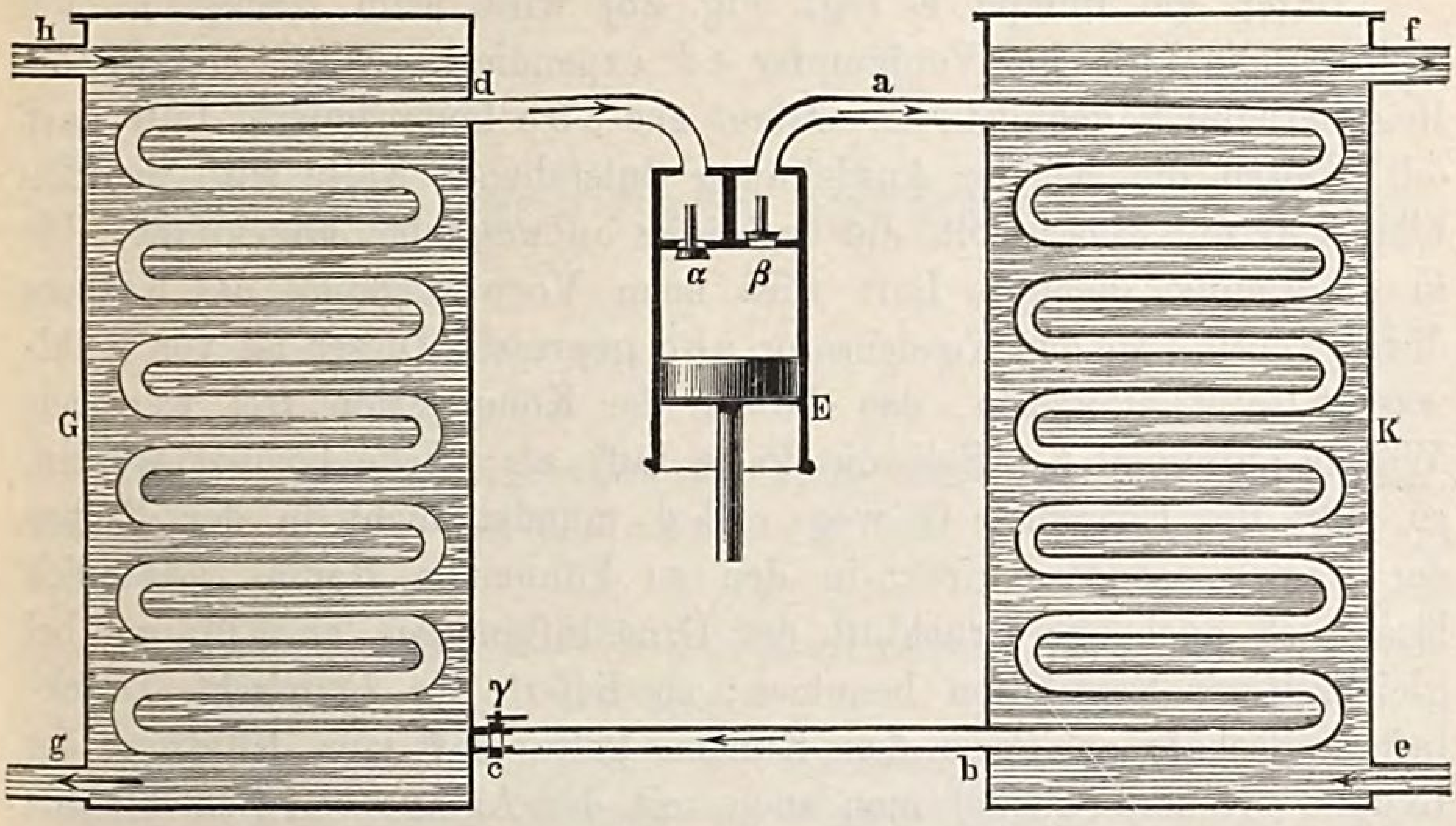
den im obern Teile (Dephlegmator) des Kessels verdichteten Wasserdämpfen in den unteren Kesselteil. — Das vom Ammoniak befreite Wasser gelangt durch Hahn δ und Rohr hi in das Temperaturwechselgefäss, wo es durch die in Rohre aufsteigende Ammoniaklösung gekühlt wird, dann in das Kühlgefäss R und durch kl in das Einsaugegefäss.

In dem Refrigerator wird, wie erwähnt, die zur Verdunstung des Ammoniaks nötige Wärme der die Röhren umgebenden Salzlösung entzogen. (Salzlösungen können weit unter 0° abgekühlt werden, ohne zu gefrieren; Wasser würde natürlich sofort zu Eis erstarren.) Diese Salzlösung benutzt man entweder direkt als Kühlflüssigkeit, indem man sie z. B. in den Brauereien in Röhren durch die Keller leitet, um die Luft abzukühlen, oder man macht die Kälte derselben zur Eisdarstellung nutzbar. Zu letzterem Zwecke taucht man in dieselbe Blechkästen, die als Eisformen dienen. Das in letzteren befindliche Wasser erstarrt rasch zu Eis; um das Eis aus den Formen zu lösen, werden sie kurze Zeit in warmes Wasser getaucht.

Von Kompressionsmaschinen sei die *Linde*'sche Ammoniakmaschine und die *Pictet*'sche Maschine erwähnt.

Bei der in Fig. 23 *(Lintner, Bierbrauerei)* schematisch abgebildeten *Linde*'schen Maschine (ohne Absorption) haben wir eine Saugdruckpumpe

Fig. 23.



E und zwei Röhrenapparate (in K und G), deren einer a b c als Kondensator, deren anderer c d als Verdampfer dient. In dem Verdampfer c d befinden sich Ammoniakdämpfe, in dem Kondensator a b c (zum Teile) flüssiges Ammoniak. Durch die Saugdruckpumpe E werden beim Rückgange des Kolbens der Pumpe die Ammoniakdämpfe expandiert. Wird nun der Regulierhahn γ geöffnet, so strömt flüssiges Ammoniak nach c d, wo es im luftverdünnten Raume sofort verdampft. Durch die hiebei erfolgende Wärmebindung wird die in G das Rohr c d umgebende Salzlösung oder Luft abgekühlt. Die in die Pumpe E gelangten Dämpfe werden durch den vorwärts gehenden Kolben durch das Ventil β gepresst und im Kondensator wieder verdichtet; die hiebei entstehende Wärme wird durch das Kühlwasser in K aufgenommen.

Bei der *Pictet*'schen Maschine wird als Kondensationsflüssigkeit ein Gemisch von schwefliger Säure und Kohlensäure (angeblich als Molekularverbindung CSO^4) benutzt. Die Münchener Versuchsstation für Kälte hat die *Linde*'sche und die *Pictet*'sche Maschine einer vergleichenden Untersuchung unterworfen und sich zu Gunsten der *Linde*'schen Maschine entschieden.

Kälte durch Ausdehnung komprimierter Gase. Komprimiert man Gase, so erwärmen sie sich; lässt man sie sich wieder ausdehnen,

so wird Wärme gebunden. Nimmt man nun die bei der Kompression frei werdende Wärme durch Kühlwasser fort, so kann man durch die bei der Expansion des abgekühlten komprimierten Gases auftretende Kälte Wasser zum Gefrieren bringen. Auf diesem Prinzipe beruht die vielfach verwendete *Windhausen*'sche Kaltluftmaschine.

Durch die Pumpe E (vgl. Fig. 23) wird beim Rückgange des Kolbens die Luft im Verdampfer c d expandiert. Wird hierauf der Regulierhahn γ geöffnet, so strömt aus a b c komprimierte Luft nach c d. Durch die bei der Ausdehnung entstehende Kälte wird im Eisbildner G die Flüssigkeit, die das Rohr c d umgiebt, abgekühlt. Die in die Pumpe gelangte Luft wird beim Vorwärtsgange des Kolbens durch Ventil β in den Kondensator a b c gepresst. Dieser ist von Kühlwasser (in K) umgeben, das die bei der Kompression frei werdende Wärme aufnimmt. — Soll die kalte Luft als solche benutzt werden, so fällt der Eisbildner G weg und d mündet nicht in den Kolben der Pumpe, sondern direkt in den zu kühlenden Raum. (Aehnlich lässt sich auch die Druckluft der Druckluftanlagen zu Kühlung bei gleichzeitiger Ventilation benutzen; so liefert die *Popp*'sche Druckluftgesellschaft zu Paris den Kunden kalte Luft zur Kühlung der Räume. Neuerdings hat man auch mit der Anlage von Zentralkühlwerken unter Verwendung von Ammoniakeismaschinen begonnen.)

Unter Verwendung von flüssiger Kohlensäure hat *Cailletet* kürzlich einen Kühlapparat für Kleinbetrieb konstruiert, mit dem eine Temperatur von —70° dauernd erhalten werden kann.

Litteratur über Wasser; Eis- und Kälteerzeugung: *Fischer*, Technologie des Wassers. — *Fischer*, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung. — *Schwackhöfer*, Technologie der Wärme und des Wassers. — *König*, Verunreinigung der Gewässer. — *Tiemann - Gärtner*, Die chemische und bakteriologische Untersuchung des Wassers.

LUFT UND TECHNISCH VERWENDETE GASE.

Luft. Die uns umgebende atmosphärische Luft ist ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff; 100 T. Luft (spec. Gewicht 0,001 293) enthalten

20,95 Volumteile = 23,16 Gewichtsteile Sauerstoff
79,05 „ = 76,84 „ Stickstoff.

(Sp. G. des Sauerstoffs 0,001 429, des Stickstoffs 0,001 254.) Ausserdem enthält die Luft geringe Mengen von Wasserdampf (s. u.), Kohlensäure (cca 3 Vol. auf 10 000 Vol.), Spuren Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Ammoncarbonat, -nitrat und -nitrit, Staub ($NaCl$, $CaSO^4$, Fe^2O^3 etc.), dann organische Substanzen und organisierte Keime. Lokal treten hinzu als Verunreinigungen (durch Feuerungen, Fabriken etc.) Kohlenoxyd, schweflige Säure, Salzsäure u. s. w.

Die hier nicht weiter zu erörternde Hauptbedeutung der Luft liegt in der Ermöglichung des tierischen Lebens durch den Sauerstoffgehalt und des pflanzlichen Lebens durch den Kohlensäure- (und Stickstoff-) gehalt. Der infolge der Aufnahme von Kohlensäure durch die Pflanzen herabgeminderte Kohlensäuregehalt wird durch die Ausatmung von Mensch und Tier, durch die Kohlensäurebildung beim Verbrennen der Brennstoffe fortwährend wieder ausgeglichen. (Dass wir alle unsere Brennstoffe der Kohlensäure der Luft verdanken, wurde früher bereits besprochen.)

Uns interessiert hier mehr die technische Bedeutung der Luft, wobei von der Verwendung der bewegten Luft, des Windes, als Triebkraft für Windmotoren u. s. w. ebenfalls abgesehen werden soll.

Der Sauerstoff der Luft ermöglicht, wie dies schon besprochen, die verschiedenen Verbrennungsprozesse, die uns Wärme und Licht liefern, er bedingt die Ausführbarkeit der Oxydations- und Röst-

prozesse, die in der Metallurgie eine grosse Rolle spielen u. s. w. Wie der Sauerstoff der Luft für sich gewonnen werden kann, soll nachher besprochen werden; die Luft bildet die einzige technisch verwertbare Quelle für Bezug genügend billigen Sauerstoffs. Den Stickstoffgehalt der Luft technisch zur Gewinnuug von Cyan, Ammoniak, Salpetersäure zu verwerten, ist bisher nicht gelungen; wir sind hier in letzter Linie auf den in den Pflanzen in Form von Verbindungen angehäuften Stickstoff verwiesen, der schliesslich ja ebenfalls direkt oder indirekt der Atmosphäre entstammt. Für viele chemische Prozesse, z. B. die Heizung, bildet der grosse Stickstoffgehalt der Luft eine unangenehme Zugabe.

Der Wassergehalt der Luft spielt besonders bei der Verwendung der Luft zum Trocknen eine wichtige Rolle. Die Menge an Wasser, welche die Luft aufzunehmen vermag, ist abhängig von der Temperatur; sie nimmt um so grössere Mengen auf, je höher die Temperatur. Dieses mögliche Maximum wird selten erreicht, die Luft ist meistens nicht mit Wasserdampf gesättigt. Den Quotienten aus der in der Luft wirklich enthaltenen Wassermenge (dem absoluten Feuchtigkeitsgrad) und der Menge, die sie nach der herrschenden Temperatur im Maximum enthalten könnte, bezeichnet man als den relativen Feuchtigkeitsgrad. Die Luft kann dem zu trocknenden Objekte nur soviel Feuchtigkeit entziehen, als der Differenz zwischen der Maximalfeuchtigkeit für die betreffende Temperatur und dem relativen Feuchtigkeitsgrad entspricht. Da nun die Luft umsomehr Wasser aufzunehmen vermag, je höher ihre Temperatur, so ergiebt sich ohne weiteres, dass wir mit warmer Luft energischer zu trocknen vermögen, als mit kalter Luft. Dass energischer Luftwechsel hiebei von Vorteil, ist selbstverständlich.

Der Kohlensäuregehalt der Luft kommt zwar für das Leben der Pflanzen, für die chemischen Prozesse direkt jedoch wenig in Betracht. Wichtiger ist der Gehalt der Luft an organischen Keimen, an lebensfähigen Keimen von Mikroorganismen, die als Erreger von Gährungserscheinungen in Betracht kommen, deren Vernichtung oder Fernhaltung bei der Konservierung von Nahrungsmitteln geboten ist u. s. f., wie dies in späteren Abschnitten zur Sprache kommen soll.

Verunreinigung der Luft. Die lokalen Verunreinigungen der Luft durch die bei der Feuerung entstehenden Produkte, durch industrielle Gase: schweflige Säure, Salzsäure etc. sind oben schon kurz erwähnt. Sie bilden unter Umständen in den Industriezentren für das tierische und pflanzliche Leben eine ernstliche Gefahr, so dass im all-

gemeinen Interesse in vielen Industrien Massregeln ergriffen werden müssen, um die Verbreitung schädlicher Gase und Dämpfe nach Möglichkeit zu verhindern.

Bezüglich der Art der schädlichen Dämpfe und Gase und der Unschädlichmachung derselben sei hier speziell als Hauptrepräsentant der Hüttenrauch herausgegriffen, und folge ich hier im Wesentlichen den Zusammenstellungen *Hering's* („*Die Verdichtung des Hüttenrauchs*"); auf Unschädlichmachung, resp. Kondensation der Salzsäure, der nitrosen Gase u. s. w. werde ich auch in den späteren Abschnitte zurückkommen müssen.

„Die Frage: Ist man im Stande, den Hüttenrauch soweit vollständig zu verdichten, dass man die darin enthaltenen festen Stoffe zurückgewinnt und andrerseits die schädlichen Gase aus demselben absorbiert? ist (nach *Hering*) vom technischen Standpunkte aus bereits entschieden zu bejahen, denn wir kennen für alle Fälle Mittel und Wege dazu; hingegen ist die Beantwortung dieser Frage vom meritorischen Standpunkte aus, besonders was die Verdichtung saurer Gase betrifft, bis jetzt noch für viele Betriebe zu verneinen. Es liegt hiebei teils der Grund in örtlichen Verhältnissen, teils aber auch in dem zu geringen Unterschiede der Preise zwischen Rohstoff und Erzeugnis, welcher bisher noch nicht Anwendung von Einrichtungen gestattet, mittelst deren es möglich ist, eine gute Verdichtung der Gase zu erreichen." (Aehnlich liegen die Verhältnisse auch in den übrigen Industrien.)

Der Hüttenrauch, welcher je nach dem Ursprunge mehr oder minder wertvolle Substanzen enthält, besteht aus den Verbrennungsprodukten des Brennstoffs und aus verflüchtigten Teilen, resp. Produkten der bei dem Hüttenprozesse angewandten Materialien. Die festen Teile desselben (Metalle, Oxyde etc.) sind unter Umständen von grossem Wert und relativ leicht zu verdichten; die gasförmigen, soweit sie nicht absichtlich für irgend eine Verwertung erzeugt werden, sind ausserordentlich lästig, besonders durch den häufigen Gehalt an sauren Gasen, z. B. schwefliger Säure, und die Verdichtung grosser Massen dünner, saurer Gase bietet ihre beträchtlichen Schwierigkeiten.

Die Verdichtung der im Hüttenrauche enthaltenen festen Stoffe, die Gewinnung des Flugstaubes beruht entweder auf Abkühlung des Rauches oder erfolgt durch Flächenberührung, wobei die Ablagerung der festen Teilchen durch Zugverminderung des Gasstromes, durch plötzliche Aenderung der Zugrichtung und durch Filtration des Rauches begünstigt wird. Auch Waschen des Rauches mit Wasser ist in An-

wendung gekommen und neuerdings ist auch vorgeschlagen worden, die Flugstaubabscheidung durch elektrische Entladungen innerhalb des Rauchstromes, oder durch heftige Erschütterungen des Rauchstroms (Detonationen) zu begünstigen.

Bei den im Hüttenrauche enthaltenen sauren Gasen kann man die Verdichtung durch Absorption in Wasser, die Bindung der sauren Gase durch basische Substanzen (Kalk, Magnesia etc.) anstreben oder die sauren Gase (eventuell nach Absorption eines Teils derselben) durch grosse Verdünnung mit Luft, z. B. durch Abführen durch hohe Essen, möglichst unschädlich machen. Letzteres ist z. B. für schweflige Säure möglich; gefährlicher scheinen salzsaure Gase zu sein, da sie nur wenig in die Luft diffundieren und sich rasch zu Boden senken. „Ob es gelingen wird, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die der Absorption saurer Gase aus dem Rauch entgegenstehen, und die Absorption zu einem gewinnbringenden Betriebszweig zu machen, hängt hauptsächlich davon ab, dass man die hüttenmännischen Arbeiten in der Weise führen kann, dass die in dem erzeugten Hüttenrauche enthaltene schweflige Säure mehrere Volumen-Prozente desselben ausmacht, d. h. also, dass statt einer grossen Masse dünner Gase nur eine kleine Masse starker Gase entweicht, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass sich starke Gase leichter und vollständiger absorbieren lassen als dünne, und erstere leichter einen Gewinn des Verfahrens versprechen, als letztere.“

Verdichtung der Luft und der Gase. Durch hinreichend gesteigerten Druck und genügend erniedrigte Temperatur lassen sich sämtliche Gase zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichten. Es reicht nun aber der erhöhte Druck allein zur Verflüssigung eines Gases nicht aus, jedem Gase kommt vielmehr, wie *Andrews* gezeigt, eine bestimmte Temperatur zu, die sog. „kritische Temperatur“, oberhalb welcher dasselbe durch keinen noch so hohen Druck verflüssigt werden kann. Bei Kohlensäure z. B. liegt diese kritische Temperatur bei 30,9 ° C. Wird dieselbe bei dieser Temperatur stärkerem Druck ausgesetzt, so folgt sie zunächst als Gas dem *Mariotte*'schen Gesetze, wird dem Druck entsprechend komprimiert; bei einem Druck von 74 Atmophären aber gelangt sie in den sog. kritischen Zustand, einen eigentümlichen Zwischenzustand zwischen Gas und Flüssigkeit.

Wenn deshalb technisch von komprimierten Gasen gesprochen wird, ist zu unterscheiden zwischen solchen, deren kritischen Temperaturen über der gewöhnlichen Temperatur liegen, den verflüssigten Gasen, z. B. Kohlensäure, und solchen, deren kritische Temperatur

unter der gewöhnlichen Temperatur liegen, den eigentlichen komprimierten Gasen, z. B. Sauerstoff.

Es geschieht diese Komprimierung durch Einpressen des Gases in geeignete Behälter mittelst Pumpen, wobei für die Ableitung der bei der Kompression frei werdenden Wärme durch Kühlwasser zu sorgen ist. Zur Aufbewahrung und Versendung benutzte man früher geschweisste Röhren aus Schmiedeeisen oder Stahl, welche an beiden Enden mit eingeschweissten Böden versehen waren; jetzt verwendet man, besonders für Gase mit stärkerem Druck, die leichteren und festeren nahtlosen Stahlröhren. Stahlplatten werden durch Stempel unter hydraulischem Drucke eingedrückt, so dass der Rand sich aufwärts biegt. Dies wird mit immer kleineren Matrizen wiederholt und schliesslich wird durch Hämmern der Hals hergestellt und das Ventil eingesetzt. Auch mit Stahldraht umwickelte Röhren, sowie *Mannesmann*röhren sollen Verwendung finden. Die Röhren sind auf Druckfestigkeit selbstverständlich geprüft. (Bei Gasentnahme wird ein Druckreduzierventil vorgelegt, um das Gas unter beliebigem Drucke entnehmen zu können.)

Die Luft selbst wird in komprimiertem Zustande als Triebkraft für Motoren benutzt (bei den sog. Druckluftanlagen); sie dient zur Ventilation u. s. w. und kann dabei auch als energisch wirkendes Kühlmittel benutzt werden: bei der Wiederausdehnung nimmt sie die bei der Zusammendrückung (an das Kühlwasser) abgegebene Wärme wieder auf, d. h. entzieht sie der Umgebung. Doch die Verwendung der Druckluft hier zu besprechen, ist weniger unsre Sache: uns handelt es sich hier um die Gewinnung der technisch hergestellten Gase, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure u. s. w., deren Verwendung immer grössere Ausdehnung annimmt, die jetzt in grossem Masstabe hergestellt, komprimiert und so der technischen Anwendung durch Erleichterung ihres Versandes und ihrer Aufbewahrung zugänglicher gemacht werden.

Sauerstoff. Welche Bedeutung die billige Beschaffung von Sauerstoff für die Technik der Heizung haben würde, ist bereits früher besprochen; es sei nur daran erinnert, dass (vgl. pag. 13) Kohlenstoff in Sauerstoff verbrannt einen pyrometrischen Wärmeeffekt von 10186 ° C. liefern würde, während sich für die Verbrennung in Luft nur 2740 ° C. berechnen. Aber auch in anderer Beziehung könnte die Industrie vielfach von billigem Sauerstoff grossen Nutzen ziehen.

Die Quelle nun, die uns zur Gewinnung von billigem Sauerstoff zur Verfügung steht, ist die Luft; es handelt sich nur darum, den Sauerstoff derselben zu isolieren, vom beigemengten Stickstoff frei zu

bekommen. Es sind zur technischen Gewinnung von Sauerstoff — die gewöhnlichen Laboratoriumsmethoden sind hier nicht zu besprechen — zum Teil physikalische, zum Teil chemische Methoden vorgeschlagen und teilweise in die Technik eingeführt worden.

Von physikalischen Methoden seien erwähnt das Verfahren von *Margis*, das auf Dialyse der Luft, und das von *Mallet*, das auf Absorption von Luft in Wasser beruht. Lässt man Luft durch Membranen diffundieren, so geht Sauerstoff rascher durch als Stickstoff; *Margis* will Luft durch mit Kautschuk imprägnierte Taffetmembranen treten lassen und so nach viermaliger Diffusion ein Gas mit 95 % Sauerstoff erhalten. — Der Sauerstoff der Luft wird vom Wasser reichlicher absorbiert, als der Stickstoff: der Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs ist 0,046, der des Stickstoffs 0,025; ersterer also etwa zweimal so gross. Presst man, nach *Mallet*, Luft in Wasser und entzieht diesem das absorbierte Gasgemenge wieder durch Auspumpen, so wächst der Sauerstoffgehalt des Gasgemenges. Haben wir zuerst in der Luft Sauerstoff zu Stickstoff im Verhältnis von 21 : 79, so ändert sich das Verhältnis bei jeder Wiederholung der Operationen zu Gunsten des Sauerstoffs, und man erhält bei 8maliger Wiederholung ein Gas mit 97 % Sauerstoff.

Von chemischen Methoden zur Gewinnung des Sauerstoffs der Luft seien hier die von *Tessié du Motay*, *Boussingault* und *Kassner* erwähnt; von diesen Verfahren findet das zweite in seiner von den Gebrüdern *Brin* verbesserten Form bereits technisch grössere Anwendung.

Nach dem Verfahren von *Tessié du Motay* wurde Mangansuperoxyd mit Natriumhydroxyd in Retorten unter Ueberleiten von Luft auf 4—500° erhitzt; es enstand Natriummanganat und Wasser:

$$MnO^2 + 2NaOH = MnO^4Na^2 + H^2O;$$

dann wurde Wasserdampf übergeleitet, wodurch unter Freiwerden von Sauerstoff Mangansesquioxyd und Natriumhydroxyd gebildet wurde:

$$2\,MnO^4Na^2 + 2H^2O = Mn^2O^3 + 4NaOH + 3\,O.$$

Das Sesquioxyd geht dann bei Gegenwart des Natriumhydroxydes beim Glühen unter Luftzufuhr wieder in Natriummanganat über (u. s. w.).

$$Mn^2O^3 + 4\,NaOH + 3O = 2\,MnO^4Na^2 + 2\,H^2O.$$

Nach dem von *Boussingault* (1851) herrührenden Verfahren wird Baryumoxyd durch Ueberleiten von Luft bei 5—600° in Baryumsuperoxyd übergeführt:

$$BaO + O = BaO^2;$$

beim Erhitzen auf 800° zerfällt dieses Superoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff und Rückbildung des Oxydes:

$$BaO^2 = BaO + O.$$

Das Verfahren erwies sich in der Praxis als undurchführbar, weil nach einiger Zeit das Baryumoxyd „inaktiv" wurde. Die Gebr. *Brin* haben nun den Grund dieses Inaktivwerdens klar gestellt und durch Hebung des Uebelstandes das Verfahren lebensfähig gemacht, so dass jetzt Sauerstoff im Grossen danach gewonnen wird. Das „Inaktivwerden" des Baryumoxyds wird veranlasst durch den geringen Gehalt der Luft an Kohlensäure, Wasserdampf, organischem Staub (Keimen). Kohlensäure bildet mit dem Baryumoxyd Baryumcarbonat, Wasserdampf bildet Hydroxyd; die organische Substanz wird durch den Sauerstoff des Superoxyds verbrannt zu Kohlensäure und Wasser, die wiederum Carbonat und Hydroxyd bilden. Baryumcarbonat und -hydroxyd sind nun bei den angewendeten Temperaturen beständig und verhindern so die Bildung des Superoxyds. Es wird deshalb jetzt (nach *Brin*) die Luft, ehe sie zum Baryumoxyd tritt, über Aetznatron geleitet zur Bindung von Kohlensäure und Wasserdampf; durch das Klebrigwerden des Aetznatrons werden zugleich die organisierten Stoffe der Luft zurückgehalten. Die Luft wird dann in stehenden Retorten durch eine Schicht Baryumoxyd durchgedrückt; die Retorten sind auf mässige Rotglut erhitzt. Beim Lufteinleiten findet Abkühlung der Retorten statt, so dass Sauerstoff aufgenommen wird; dann kann sofort durch selbstthätige Umstellung der Pumpe Sauerstoff abgesaugt werden, da beim Aufhören der Luftzufuhr die Temperatur des Superoxyds rasch bis zur Sauerstoffabspaltung steigt. Durch die Pumpe wird der Sauerstoff in einen Gasometer gepresst; er wird schliesslich zunächst auf 10 Atmosphären komprimiert und dann mit einem Druck von 100 Atmosphären in stählerne Flaschen gepresst, wobei für Ableitung der bei der Kompression frei werdenden Wärme gesorgt ist. Organische Schmiermittel für die Pumpen sind wegen ihrer Entzündlichkeit ausgeschlossen; als Dichtungsmittel für dieselben dient Wasser.

Kassner hat neuerdings das Calciumplumbat, PbO^4Ca^2, die Verbindung von Bleisuperoxyd mit Calciumoxyd, als geeignetes Zwischenglied zur Gewinnung des Sauerstoffs der Luft vorgeschlagen. Das Plumbat entsteht beim Glühen von Bleioxyd mit Calciumcarbonat bei Luftzutritt:

$$PbO + 2CaCO^3 + O = PbO^4Ca^2 + 2CO^2.$$

Wird es dann im Kohlensäurestrom erhitzt, so zerfällt es

zunächst in Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat; ersteres liefert bei stärkerem Glühen dann unter Rückbildung von Bleioxyd Sauerstoff:

$$PbO^4Ca^2 + 2CO^2 = PbO^2 + 2CaCO^3$$
$$PbO^2 = PbO + O.$$

Die Verwendbarkeit des Sauerstoffs ist eine sehr grosse. Nennen wir zunächst die Verwendung zur Erzielung energischer Verbrennungen und sehr hoher Temperaturen, so z. B. zum Betrieb von Knallgasgebläsen. In das Innere einer Wasserstofflamme wird mittelst des *Daniell'*schen Hahns Sauerstoff eingeleitet; man erhält eine kleine, nicht leuchtende aber ungemein heisse Flamme, die zum Schmelzen von Platin und Gold, zur Lötung von Blei an Blei, zum Aneinanderschmelzen von Glasplatten behufs Herstellung grösserer Glaströge, zum Glühendmachen der Kalk- oder besser Zirkonkörper des Knallgaslichtes (s. pag. 79) verwendet wird. Für manche Zwecke kann statt Wasserstoff das billigere Leuchtgas genommen werden. Dann kann Sauerstoff Verwendung finden bei Herstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure, zur Oxydation des Eisens im Glase behufs Erzielung farbloser Gläser, zur Reinigung des Leuchtgases u. s. w. Die Verwendung verspricht sich dauernd und ausgedehnt einzubürgern.

Ozon, Wasserstoffsuperoxyd. Diese beiden mögen hier auch kurze Erwähnung finden. Ozon (O^3) entsteht aus dem gewöhnlichen Sauerstoff (O^2) beim Durchschlagen des elektrischen Funkens und zwar besonders bei der sog. Glimmentladung; es wird nach dieser Methode ozonisierte Luft mittelst der sog. *Siemens'*schen Ozonröhren hergestellt. Es könnte diese Luft als Bleichmittel Verwendung finden, wenn der hohe Preis nicht im Wege stände; empfohlen ist sie, ihrer physiologischen Wirksamkeit halber, zur Reinigung des Trinkwassers von Bakterien, dann zum Vertilgen der Phylloxera. Wässerige Lösungen von Ozon herzustellen, ist bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelungen; dagegen lässt sich ozonhaltige Luft komprimieren. — Wasserstoffsuperoxyd (H^2O^2) in wässeriger Lösung wird hergestellt durch Zersetzung von Baryumsuperoxyd (BaO^2, s. o.) oder Baryumsuperoxydhydrat ($BaO^2 . 8H^2O$) mittelst verdünnter Säuren. Diese Lösungen finden als Bleich- und Entfärbungsmittel für Haare, Federn, Elfenbein, Seide Anwendung.

Wasserstoff kommt in neuerer Zeit auch in Stahlbehältern komprimiert in den Handel. Er wird, besonders für Zwecke der Luftschifffahrt (zum Füllen der Ballons) in grossen Voltametern hergestellt, indem die bei der elektrolytischen Zerlegung des Wassers ent-

stehenden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, getrennt aufgefangen werden. Man verwendet als Elektrolyt entweder alkalisches Wasser und als Elektroden Eisenplatten, oder angesäuertes Wasser und dann als Kathoden Kohlen- und als Anoden Bleiplatten. Die Verwendung des Wasserstoffgases für Knallgasgebläse wurde oben erwähnt; die Darstellung und Verwendung des Wassergases (Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd) ist bei Heizung ausführlich besprochen worden.

Kohlensäure. Kohlensäure findet in der Grossindustrie vielfache Anwendung, z. B. zum Neutralisieren und Fällen von Kalk in der Zuckerindustrie, zur Zerlegung des Schwefelcalciums bei der Schwefelregeneration. In diesen Fällen wird die Kohlensäure als Kalkofenkohlensäure (neben Kalk) gewonnen: Der Kalkstein wird im Kalkofen für kontinuierlichen Betrieb mit Koks gemengt erhitzt (s. Kalk); es entsteht eine Kohlensäure, die neben Stickstoff cca 30% CO^2 (bei schlechtem Betrieb auch CO) enthält. Diese wird abgesaugt und durch Waschapparate geleitet, in denen Kalksteine von Wasser überrieselt und dadurch Staub, Russ und schweflige Säure zurückgehalten werden. (Auch Schornsteingase sind in ähnlichen Fällen zuweilen zu brauchen.) In der Mineralwasserfabrikation wird Kohlensäure dargestellt durch Zerlegen von Carbonaten mittelst Säuren (vgl. pag. 87). In neuerer Zeit ist hiefür und auch für andere Zwecke die flüssige Kohlensäure in Aufnahme gekommen. Gasförmige möglichst reine und hochprozentige Kohlensäure, wie sie an manchen Stellen dem Erdboden entströmt oder mit Mineralquellen zu Tage tritt, wird abgesaugt und durch Pumpen in schmiedeeisernen Flaschen komprimiert; da ihr kritischer Punkt hoch liegt (vgl. pag. 112), wird sie hiebei bekanntlich als Flüssigkeit erhalten. Sie findet Verwendung ausser in der Mineralwasserfabrikation als Feuerlöschmittel, bei Bierdruck- und -schänkapparaten, als Kühlflüssigkeit (s. pag. 108) u. s. w.

Sonstige verflüssigte Gase. Ausser Kohlensäure werden auch Stickoxydul, Chlor, Ammoniak und schweflige Säure flüssig in den Handel gebracht. Ersteres, das sog. Lustgas oder Lachgas, wird behufs seiner Verwendung als Anästheticum durch Erhitzen von Ammonnitrat in bekannter Weise gewonnen; die Gewinnung von Chlor, Ammoniak und schwefliger Säure soll an anderer Stelle besprochen werden.

Von Litteratur sei hier nur *C. A. Hering*, Die Verdichtung des Hüttenrauchs angeführt.

METALLURGIE.

Allgemeines.

Einleitung. Die Metallurgie oder Lehre von der Metallgewinnung behandelt die chemischen und mechanischen Operationen und Prozesse, durch welche die technisch nutzbaren Metalle im Grossen, im Hüttenbetriebe, dargestellt werden. Bei der chemischen Metallurgie, die hier besprochen werden soll, treten die einschlägigen chemischen Prozesse in den Vordergrund; wir besprechen die Gewinnung der Metalle auf chemischem Wege, wobei natürlich auch mechanische Operationen ihre Rolle spielen.

Die im Grossbetriebe gewonnenen Metalle sind: Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei, Silber, Gold, Platin, Zinn, Wismut, Antimon, Arsen, Quecksilber, Zink, Kadmium, Natrium, Kalium, Aluminium, Magnesium. Von diesen finden sich nur wenige gediegen, die meisten aber in Form von Erzen.

Einteilung der Erze.

1) Gediegene Metalle, z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer, Wismut.
2) Oxyde und Salze, z. B. Eisenoxyd (Fe^2O^3), Magneteisenerz (Fe^3O^4), Zinnoxyd (SnO^2); Eisenhydroxyd ($Fe^4O^9H^6$); Kupferlasur ($CuO^2H^2 . 2CuCO^3$), Malachit ($CuO^2H^2 . CuCO^3$), Galmei ($ZnCO^3$), Kieselzinkerz ($Zn^2SiO^4 . H^2O$).
3) Sulfide (mit Arseniden etc.), z. B. Zinnober (HgS), Bleiglanz (PbS), Speisskobalt ($CoAs^2$), Buntkupfererz ($Fe^2S^3 . 3Cu^2S$), Rotgültigerz ($Sb^2S^3 . 3Ag^2S$).
4) Oxysulfide, z. B. Rotspiessglanzerz (Sb^2S^2O).
5) Haloïde, z. B. Hornsilber (Ag^2Cl^2).
6) Oxyhaloïde, z. B. Atakamit ($CuCl^2 . 3CuO^2H^2$), Bleihornerz ($PbCO^3 . PbCl^2$).

Aus den Erzen werden die Metalle in der Regel durch Schmelz- (und Destillations-) Prozesse auf trockenem Wege gewonnen (Pyrometallurgie); manche werden auf nassem Wege (Hydrometallurgie), andere auf elektrischem Wege gewonnen (Elektrometallurgie).

Aufbereitung der Erze. Die Erze kommen vor auf Gängen, in Lagern, Nestern etc. und sind häufig mit fremden Erzen, besonders aber mit Teilen der Gebirgsart, in denen sie sich finden, verunreinigt. Ehe sie daher zur Verarbeitung gelangen, zu gute gemacht werden können, erfolgt zunächst, z. T. an der Grube selbst, die Aufbereitung: Scheidung der fremden Erze und der beigemengten Gebirgsart (der Gangart, des tauben Gesteines). Aus dem von der Grube gewonnenen Haufwerk, werden sortiert:

1) Stuferze, reich genug zu direkter Verhüttung;

2) Mittelerz, weiter aufzubereiten;

3) Gangart, zur Verhüttung zu arm.

Das Mittelerz wird dann vor der Verhüttung weiter aufbereitet. Die Aufbereitung erfolgt z. T. zunächst durch Menschenhände (trockene Aufbereitung), z. T. durch künstliche, maschinelle Vorrichtungen (künstliche, nasse Aufbereitung). Für Eisenerze kommt zuweilen auch magnetische Aufbereitung in Anwendung, z. B. zur Scheidung des Magneteisenerzes von Beimengungen.

Die trockene Aufbereitung oder Scheidearbeit wird wie die Sortierung durchgeführt, aber nach Zerkleinerung der Erze (bis zur Eigrösse); es werden unterschieden:

1) Scheidegänge oder reichhaltige Stücke;

2) Pochgänge, die durch Pochen, Schlämmen etc. weiter zu trennen sind;

3) Ausschlageklein oder Abfall.

Die weitere Trennung erfolgt durch Siebsetzen, Pochen und Verwaschen auf Heerden.

Das Siebsetzen beruht auf dem verschiedenen spezifischen Gewichte der schwereren Erzteilchen und der leichtern Gangart. Setzt man ein derartiges Gemenge Stössen aus, so sondern sich die schweren von den leichten Gemengteilen; erstere sinken zu Boden, letztere lagern sich oben auf. Um nun den störenden Einfluss der verschiedenen Korngrösse der Stücke zu beseitigen, verwendet man nach einander verschieden weite Siebe, die in den Setzfässern übereinander unter Wasser aufgehängt sind; die Siebe werden in stossweise Vertikalbewegung versetzt. Die auf den einzelnen Sieben zurückbleibenden, annähernd

gleich grossen Stücke sortieren sich nun nach dem spezifischen Gewichte, so dass man schliesslich die oben aufliegenden, spezifisch leichteren Teile abstreifen kann. Die feinsten Teile werden abgeschlämmt. (Vgl. auch Koks!)

Beim Pochen werden die Pochgänge auf Pochwerken (Stampfwerken) zerkleinert und zwar zu möglichst gleichem Korn. Durch die Pochtröge fliesst Wasser und führt die zerkleinerten Stückchen in hölzerne Gerinne („Mehlführung"), in denen Sonderung derselben in der Weise erfolgt, dass die spezifisch schwereren, sowie die grösseren leichten Stücke sich zuerst absetzen, während die feinsten und leichtesten Teilchen am weitesten weggeführt werden und sich schliesslich in breiten, flachen Gruben („Sümpfen") absetzen. (Statt der Pochwerke werden auch Walzen und andere Zerkleinerungsmaschinen angewendet.)

Das Pochmehl wird dann auf Heerden verwaschen. Es sind die gleichzeitig niedergefallenen, d. h. kleine, spezifisch schwerere und grössere, spezifisch leichtere Teile gemengt. Bringt man dies Gemenge auf eine aus Brettern bestehende schiefe Ebene (den Heerd), über die Wasser herabrinnt, so werden die grösseren und spezifisch leichteren Teile vom Wasser mitgerissen. Befördert man die Sonderung durch Stösse, die dem Heerde erteilt werden, so hat man einen Stossheerd.

Das konzentrierte Pochmehl gelangt als „Schliech" zur Verhüttung.

Vorbereitung der Erze. Der Aufbereitung hat häufig, ehe zur Verhüttung der Erze geschritten werden kann, noch eine Vorbereitung derselben zu folgen. Diese besteht im Verwitternlassen, Brennen oder Rösten der Erze.

Durch das Verwittern oder Abliegen der Erze beim Liegen an freier Luft findet Wasseraufnahme und Oxydation statt. Eisenkies geht z. T. in Vitriol über. Dieser, sowie Thon etc., wird durch den Regen fortgewaschen. Es erfolgt Auflockerung und Reinigung des Erzes. Beim Brennen, d. h. Erhitzen ohne Luftzutritt, werden die Erze z. T. durch Austreiben von Wasser und Kohlensäure, z. T. durch die ungleichmässige Ausdehnung und dann Zusammenziehung beim Wiedererkalten mürbe gemacht und gelockert. Beim Rösten, d. h. Erhitzen unter Luftzutritt, findet Oxydation statt. Sulfide gehen z. T. in Sulfate über, z. T. zerfallen sie in Oxyde und schweflige Säure, die entweicht. Arsen entweicht als As^2O^3, Antimon als Sb^2O^3, Queck-

silber als solches etc. (Ueber Röstöfen vgl. Schwefelsäurefabrikation.) Wird beim Rösten Kochsalz zugesetzt, so gehen die aus den Sulfiden erst entstehenden Sulfate durch Umsetzung mit NaCl in Chloride über (vgl. Silber).

Zugutemachen der Erze. Nun erst folgt in der Regel das Zugutemachen der Erze durch die eigentlichen Hüttenprozesse, sei es durch Schmelzprozesse, sei es auf anderem Wege. Da bei den Schmelzprozessen immer die Gegenwart schlackenbildender Mineralien erforderlich ist, da ferner immer mit Erzmassen von gleicher mittlerer Zusammensetzung gearbeitet wird, ist es — wo nicht gerade direkt Erze von solcher Zusammensetzung zur Verfügung stehen — erforderlich, das Erzgemenge durch Mischen auf die richtige Zusammensetzung zu bringen. Man mischt (gattiert, möllert) ärmere und reichere Erze oder giebt ihnen geeignete Zuschläge und Flüsse. Das Gemenge von Erz und Zuschlägen heisst die Beschickung. Schicht ist die Menge der Beschickung, die in bestimmter Zeit verarbeitet wird; die Menge, die auf einmal aufgegeben wird, heisst Charge (Gicht).

Die Zuschläge haben den Zweck, die Ausscheidung der Metalle zu erleichtern und fremde, beigemengte Stoffe aufzunehmen (z. B. unter Bildung von Schlacken). Als Flüsse werden sie bezeichnet, wenn sie die Schmelzbarkeit der zu verarbeitenden Massen befördern und so die Vereinigung der ausgeschiedenen Metallteilchen begünstigen. (Eine strenge Grenze zwischen „Zuschlag" und „Fluss" ist nicht gegeben.) Sie wirken grossenteils auch chemisch.

Man unterscheidet:

a. Röstzuschläge (beim Rösten der Erze zugegeben), z. B.
 Kohle (Holzkohlen etc.): wirkt reduzierend.
 Aetzkalk: absorbiert Säuren, z. B. die beim Rösten gebildete Schwefelsäure.
 Kochsalz: chloriert die beim Rösten gebildeten Sulfate.

b. Schmelzzuschläge (beim Ausbringen der Metalle zugegegeben), z. B.:
 1. Erdige Zuschläge:
 Kalkstein (roh oder als gebrannter Kalk): bindet Kieselsäure, führt schwer schmelzbare Thonerdesilicate in leichter schmelzbare, basischere Silicate über. (Dem Kalk ähnlich wirken basische Schlacken.)
 Flussspath: schmilzt mit Gips und Schwerspath leicht zu-

sammen, entfernt Kieselsäure unter Bildung von Schlacke und flüchtigem Fluorsilicium.

Kieselsäure (Quarz, kieselreiche Silicate und Schlacken): bindet Basen.

2. Metallische Zuschläge:

Eisen: bindet bei der Niederschlagarbeit Schwefel (aus Bleiglanz, Schwefelantimon).

Eisenoxyde: wirken oxydierend (beim Frischen des Eisens) und entschwefelnd. (Eisenhammerschlag und Kalk binden den Schwefel bei der Verarbeitung von Zinnober auf Quecksilber.)

Bleioxyd: entfernt Schwefel aus Schwefelmetallen, liefert Werkblei, in dem sich die edlen Metalle ansammeln.

Metallhaltige Schlacken: befördern die Leichtflüssigkeit, liefern auch Ausbeute an den darin enthaltenen Metallen selbst.

3. Alkalische Zuschläge:

Soda, Potasche, schwarzer Fluss (durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter erhaltenes Gemenge von Kohle und kohlens. Kali), Glaubersalz, Salpeter, Borax, Kochsalz, Glas werden bei Tiegelschmelzungen verwendet.

Bei hydrometallurgischen Prozessen werden verwendet Eisen und Kupfer zum Fällen von Metallen, Quecksilber zur Amalgamation, Kochsalz und unterschwefligs. Natron zur Extraktion von Chlorsilber, Magistral (gerösteter Kupfer- und Eisenkies) bei der Silberextraktion, Schwefelsäure zum Scheiden von Gold und Silber etc.

Oefen. Bezüglich der bei metallurgischen Prozessen verwendeten Oefen sei unter Hinweis auf das pag. 39 bezüglich der Herd- und Schachtöfen, der Flamm- und Gefässöfen Erläuterte noch Folgendes beigefügt: Zu den Herdöfen gehören im weiteren Sinne noch die bei Röstprozessen verwendeten Haufen und Stadel, erstere offene, letztere mit niedern Mauern eingefasste Röststätten. — Die Schachtöfen werden nach der Art ihres Abschlusses am untern Ende, nach der „Zustellung", unterschieden in Tiegel-, Spur- und Sumpföfen. Bei den Tiegelöfen fliessen die erschmolzenen Massen im Innern des Schachtes auf dem „Herde" zusammen und werden bei den Stichtiegelöfen (Tiegelöfen mit geschlossener Brust) durch einen Stichkanal am tiefsten Punkte des Schachtes

nach aussen abgelassen, während bei den Augentiegelöfen (Tiegelöfen mit offener Brust) ausser der Stichöffnung zum Ablassen des Metalles am obern Tiegelrande in der Brustwand ein „Auge“ liegt, aus dem fortwährend die Schlacken abfliessen. Die Spuröfen (Augenöfen) haben eine geneigte Sohle, die „Spur“, über welche die geschmolzene Masse durch eine Oeffnung („Auge“), bei den Brillenöfen durch zwei Oeffnungen in vor dem Schachte befindliche Spurtiegel abfliesst. Bei den Sumpföfen tritt der Herd, der „Sumpf“, aus der Vorwand hervor, wir haben also einen Herd, der zum Teil als eigentlicher Herd im Schachte, zum Teil als „Vorherd“ vor dem Schachte liegt. Die Schlacken fliessen beständig über den obern Rand des Vorherdes über eine geneigte Ebene, die „Schlackentrift“ oder „Schlackengasse“ ab, die Metalle werden vom tiefsten Punkte aus in einen „Stichherd“ abgestochen. Zu den Sumpföfen gehören die meisten Hochöfen. (Abbildungen sollen, soweit erforderlich, an den betreffenden Stellen gegeben werden.)

Die Herd-, Schacht- und Flammöfen sind entweder einfache Zugöfen- oder Gebläseöfen, d. h. Oefen mit oder ohne Gebläse. Verwendung finden die bekannten Dampfstrahl- und Wassertrommelgebläse, Balg- und Kolbengebläse u. s. w. Das vielfach gebrauchte Trommelgebläse, zu den Kolbengebläsen gehörig, soll beim Hochofen besprochen werden, wo auch die in vielen Fällen erforderliche Vorwärmung des Gebläsewindes erläutert werden wird.

Hüttenprodukte. Die durch metallurgische Prozesse erhaltenen Erzeugnisse lassen sich einteilen in

1. Hauptprodukte: in der Regel regulinische Metalle als Edukte, zuweilen auch Hüttenfabrikate, wie arsenige Säure, Stahl etc. (Die relative Reinheit der Metalle wird bei den edeln Metallen mit fein, bei den andern mit gar oder roh bezeichnet; raffiniert bedeutet einen noch höheren Reinheitsgrad.)

2. Nebenprodukte, neben den Hauptprodukten erhalten: Silber neben Blei, Gold neben Silber, arsenige Säure beim Rösten von Erzen etc.

3. Zwischenprodukte: Steine oder Leche (Sulfide) bei Verarbeitung der Kupfererze, Speisen (Arsenide und Antimonide) bei Verarbeitung von Nickel- und Kobalterzen, Carburete, z. B. Roheisen und Stahl zur Darstellung von Schmiedeeisen, Oxyde, z. B. Glätte beim Silbertreiben, Legierungen, z. B. Hartblei, Werkblei. Sie werden auf die Hauptfabrikate weiterverarbeitet.

4. Abfälle:

a. Schlacken s. u.!

b. Ofenbrüche: im Innern der Oefen auf und zwischen dem Gemäuer aus den zur Verschmelzung gelangenden Materialien sich bildende Absätze; auch Eisensauen gehören hieher.

c. Geschur und Gekrätz: metallhaltige Abfälle verschiedener Art, in der Regel wieder verarbeitet.

d. Flugstaub (Hüttenrauch): durch Dämpfe mitgerissene feine Teilchen, die sich in Kanälen, Essen oder in den Flugstaubkammern absetzen; werden gewöhnlich wieder verarbeitet. Die nicht abgesetzten Teilchen entweichen in die Luft (vgl. auch pag. 111).

Schlacken. Die beim Schmelzprozess neben den niederfallenden Metallen entstehenden Schlacken sind als Abfälle zwar in der Regel von geringem Werte, aber in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften von hoher Bedeutung für die Gewinnung der Metalle. Als Schlacken bezeichnet man die glas- und emailartigen, zuweilen krystallisierenden Silicate (Phosphate etc.), die sich aus den Beimengungen der Erze und den Zuschlägen bilden, und deren richtige Zusammensetzung die Ausbringung der Metalle ermöglicht.

Die Silicatschlacken sind Verbindungen der Kieselsäure mit alkalischen Erden, Erden und Metalloxyden, bes. Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. f. Sie werden nach ihrer Zusammensetzung eingeteilt in Subsilicate, Singulo-, Sesqui-, Bi- und Trisilicate von folgender Zusammensetzung ($\overset{II}{R} = \overset{II}{Ca}, \overset{II}{Mg}, \overset{II}{Fe}, \overset{II}{Mn}$ etc.; $\overset{III}{R} = \overset{III}{Al}, \overset{III}{Fe}$ etc.):

Tab. I.

Metallurgische Bezeichnung	Dualistische Formel	Molekularformel	Sauerstoffverhältnis. Basis : Säure
Subsilicat . . .	$3\overset{II}{R}O \cdot SiO^2$	$\overset{II}{R}{}^3SiO^5$	3 : 2
Singulosilicat .	$2\overset{II}{R}O \cdot SiO^2$	$\overset{II}{R}{}^2SiO^4$	1 : 1
Sesquisilicat . .	$4\overset{II}{R}O \cdot 3SiO^2$	$\overset{II}{R}{}^4Si^3O^{10}$	2 : 3
Bisilicat . . .	$\overset{II}{R}O \cdot SiO^2$	$\overset{II}{R}SiO^3$	1 : 2
Trisilicat . . .	$2\overset{II}{R}O \cdot 3SiO^2$	$\overset{II}{R}{}^2Si^3O^8$	1 : 3

Tab. II.

Metallurgische Bezeichnung	Dualistische Formel	Molekularformel	Sauerstoffverhältnis. Basis : Säure
Subsilicat . . .	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2O^3 . SiO^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2SiO^5$	3 : 2
Singulosilicat . .	$2\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2O^3 . 3SiO^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^4Si^3O^{12}$	1 : 1
Sesquisilicat . .	$4\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2O^3 . 9SiO^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^8Si^9O^{30}$	2 : 3
Bisilicat . . .	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2O^3 . SiO^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2Si^3O^9$	1 : 2
Trisilicat . . .	$2\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^2O^3 . 9SiO^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{R}{}^4Si^9O^{24}$	1 : 3.

Die Subsilicate nehmen noch schmelzbare Oxyde auf und gehen in Oxydschlacken über; über die Trisilicate geht die Silicierung nicht hinauf. (Ueber Phosphatschlacke vgl. beim *Bessemer*prozess!)

Die Singulosilicate (frische oder basische Schlacken) sind dünnflüssig und schnell erstarrend, die Bi- und Trisilicate (saigere oder saure Schlacken) zähflüssig und langsam erstarrend.

Verläuft der Hüttenprozess regelmässig, so ist die Schlacke in der ganzen Masse gleichartig; sie soll zur richtigen Zeit schmelzen, d. h. leichtschmelzbar genug sein, dass die reduzierten Metallteilchen durchsinken können, soll geringeres spezifisches Gewicht besitzen, dass sie die Metallteilchen bedecken und vor Oxydation schützen kann. Endlich soll die Zusammensetzung der Schlacke so sein, dass chemische Einwirkung auf die Metallteilchen ausgeschlossen ist.

Die Schlacken werden zuweilen als Zuschläge wieder benutzt, besonders wenn sie Metalloxyde enthalten. Sonst hat man sie auch als Chausseematerial benutzt, zu Steinen geformt etc. Leitet man in einen Strahl flüssiger Schlacke einen starken Luftstrom oder gespannten Dampf, so wird die Schlacke in feine Fäden verteilt und bildet dann die Schlackenwolle. Diese besitzt geringes Wärmeleitungsvermögen und wird deshalb als Isoliermaterial benutzt. Auch zur Herstellung von Cement finden Schlacken Verwendung.

Untersuchung der Erze, Metalle etc.; Betriebskontrolle. Zur Untersuchung der Erze und Hüttenprodukte (Legierungen, Steine, Speisen, Schlacken etc.) leitet die Dokimasie, die metallurgische Probierkunde an. Es soll durch diese Untersuchungen der Wert der Produkte festgestellt und auch der Betrieb, der Verlauf der Hüttenprozesse kontrolliert werden. Während früher vorwiegend die trocknen Proben im Gebrauch waren, bei denen mittelst eines dem Schmelz-

prozesse im Grossen nachgeahmten Verfahrens im Kleinen der Metallgehalt eines Erzes oder Hüttenproduktes ermittelt wurde, die herrschenden waren, sind jetzt — ausgenommen die Bestimmung des Silbers (und Goldes) durch Kupellation — wohl meistenteils Bestimmungen auf nassem Wege im Gebrauche, zu denen mehr und mehr elektrolytische Bestimmungen hinzutreten. Die einzelnen Methoden zu besprechen ist hier nicht der Ort. Dieselben sind in die Werke von *Post* und *Böckmann* aufgenommen. Die Proben auf trocknem Wege sind speziell beschrieben in: *Kerl, metallurgische Probierkunde; Balling, Probierkunde; Plattner-Richter, Probierkunst mit dem Löthrohre.* Die elektrolytischen Bestimmungen hat besonders *Classen* behandelt. — Hiezu treten dann noch Untersuchungen der Brennstoffe, Gichtgase u. s. w. Sorgfältige Ueberwachung des Betriebes durch Analysen ist mit Grundbedingung für richtige Leitung desselben.

Schmelzpunkt und Siedepunkt der Metalle. Für die Gewinnung und Verwendung der Metalle sind die Eigenschaften derselben von höchster Wichtigkeit.

Für die Gewinnung kommen zunächst in Betracht Schmelzpunkt und Siedepunkt der Metalle. Die Angaben hierüber sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt [1]; die Angaben differieren bei den höher liegenden Zahlen innerhalb ziemlich weiter Grenzen, da es an geeigneten Methoden zur Bestimmung so hoher Temperaturen gebricht.

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Quecksilber	—38,05.	Zink	412—420.	Kupfer	1050—1330.
Kalium	+62,5.	Antimon	425—450.	Nickel	1400—1600.
Natrium	95,6.	Aluminium	600—850.	Kobalt	1500—1800.
Zinn	226,5—230.	Magnesium	750.	Eisen	1600—1800.
Wismut	260—270,5.	Silber	954—1040.	Platin	1775—2000.
Kadmium	315—320,7.	Gold	1037—1250.	Mangan	1900.
Blei	326—335.				

Arsen schmilzt unter Druck bei Rotglut. — Wie gross der Einfluss geringer Beimengungen auf den Schmelzpunkt ist, geht aus den Zahlen für die verschiedenen Eisensorten hervor; es schmilzt: Roheisen, weisses bei 1050—1100, graues bei 1100—1275, Stahl bei 1300—1400.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Quecksilber . . .	357°,25.	Zink	916— 954.
Arsen	449—450.	Wismut	1090—1450.
Kalium	719—731.	Antimon	1090—1450.
Kadmium . . .	720—772.	Blei	1450—1600.
Natrium	861—954.	Zinn	1450—1600.

1) Vgl. *Landolt* und *Börnstein, physic. chem. Tabellen.*

Aluminium ist in Weissglut nicht flüchtig; Magnesium siedet gegen 1100°. — Die Siedepunkte von Kadnium und Zink liegen so weit auseinander, dass dieselben durch fraktionierte Destillation getrennt werden können.

Verbrennungswärme u. s. w. Von höchster Wichtigkeit sind für die Beurteilung der Ausführbarkeit und der richtigen (ökonomischen) Ausführung metallurgischer Prozesse die thermischen Konstanten: die Verbrennungswärme der Metalle (resp. die Bildungswärme der Oxyde), die spezifische Wärme, die latente Schmelzwärme etc. Leider fehlen uns hier eine Reihe Zahlen, die zu genauer Berechnung der Prozesse erforderlich wären: spezif. Wärme der Erze, Schlacken etc.

Die Bildungswärme hier in Betracht kommender Oxyde giebt folgende Tabelle [1])

	Bildungswärme		Bildungswärme
Antimonoxyd (Sb^2O^3) . .	1660 K	Kupferoxyd (CuO) . . .	372 K
Arsenige Säure (As^2O^3) .	1547 K	Magnesia (MgO) . . .	1439 K
Bleioxyd (PbO)	503 K	Quecksilberoxyd (HgO) .	207 K
Eisenoxyduloxyd (Fe^3O^4) .	2647 K	Silberoxyd (Ag^2O) . . .	59 K
Kupferoxydul (Cu^2O) . .	408 K	Zinkoxyd (ZnO) . . .	858 K.

Es bedeuten diese Zahlen die Wärmemengen, die bei Bildung des Oxyds aus dem Metalle frei werden, in *Ostwald*'schen Kalorien (K) = 100 Wärmeeinheiten (W.E.). Dieselbe Wärmemenge ist zuzuführen, wenn durch Zersetzung des Oxydes das Metall wieder in Freiheit gesetzt werden soll. Die Zahlen sind auf die durch die Molekulargewichte resp. Atomgewichte ausgedrückten Mengen bezogen. Bei der Bildung von 232 T. Ag^2O werden 59 K = 5900 W.E. frei, d. h. eine Wärmemenge, die 5900 T. Wasser von 0° auf 1° erwärmen würde. Zur Bildung von Ag^2 (= 216 T.) Silber aus Ag^2O ist nun die gleiche Wärmemenge (zur Abspaltung des Sauerstoffs) zuzuführen. Wir haben sonach für 1 T. Silber $\frac{5900}{216}$ W.E. zuzuführen, d. h. 27 W.E.

In der gleichen Weise lassen sich die Verbrennungswärmen für die übrigen angeführten Metalle berechnen. Je geringer die Verbrennungswärme eines Metalles, desto leichter wird es sich abscheiden lassen.

Betrachten wir z. B. folgende Gleichungen:

$$PbO + C = Pb + CO \ldots + x \text{ W.E.}$$
$$-50300 = -29000 + x$$

1) Vgl. *Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie*; *Ostwald, Grundriss der allg. Chemie.*

$$29\,000 - 50\,300 = x$$
$$x = -21\,300 \text{ W.E.}$$

und

$$MgO + C = Mg + CO \ldots + x \text{ W.E.}$$
$$-143\,000 = -29\,000 + x$$
$$29\,000 - 143\,900 = x$$
$$x = -114\,900 \text{ W.E.},$$

so können wir uns erklären, dass Blei durch Kohle aus dem Oxyd technisch erhalten werden kann, während Reduktion der Magnesia durch Kohle zu Magnesium praktisch nicht durchführbar ist. Die Reduktion von 1 kg Blei aus Bleioxyd erfordert 103,5 W.E., die Reduktion von 1 kg Magnesium aus Magnesia würde 2872,5 W.E. erfordern.

Die Zahlen für die latente Schmelz- und Verdampfungswärme sind nur mangelhaft oder gar nicht bekannt. Die spezif. Wärmen der Metalle sind grossenteils bekannt, aber hauptsächlich für niedere Temperaturen bestimmt: mit höherer Temperatur jedoch nimmt gewöhnlich die spez. Wärme zu. *Byström* fand z. B. für Eisen die spez. W. zwischen 0 — 100 ° zu 0,114, für 1400 ° dagegen zu 0,4031. (Die Verwertung dieser thermischen Zahlen soll später am Hochofenprozess erläutert werden.)

Wärmeleitungsfähigkeit, elektrisches Leitvermögen u. s. w. Die zuweilen in Betracht kommende sehr verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit wird ausgedrückt in Wärmeeinheiten pro Sekunde für eine 1 mm dicke Platte bei 1 ° Temperaturdifferenz der beiden Seiten und 1 Quadratmeter Fläche. Sie ändert sich mit der Temperatur und wird durch geringe Beimengungen zum Metall bedeutend beeinflusst. Das Wärmestrahlungsvermögen ist nach der Natur der Metalle verschieden, wird aber hauptsächlich durch die Beschaffenheit der Oberfläche bedingt. Die Ausdehnung der einzelnen Metalle durch die Wärme ist verschieden. — Das elektrische Leitungsvermögen ist verschieden; obenan steht Silber, dann kommt Kupfer u. s. f. Es wird durch Legierung und Verunreinigung der Metalle bedeutend herabgedrückt.

Spezifisches Gewicht. In folgender Tabelle sind die Metalle nach aufsteigendem spezif. Gewicht geordnet:

Kalium	0,87	Zinn	7,3	Wismut	9,8
Natrium . . .	0,98	Eisen	7,9	Silber	10,5
Magnesium . .	1,7	Mangan	8,0	Blei	11,4
Aluminium . .	2,6	Kadmium . . .	8,6	Quecksilber . .	13,55
Arsen	5,7	Kobalt	8,6	Gold	19,3
Antimon . . .	6,7	Nickel	8,9	Platin . . .	21,5.
Zink	7,15	Kupfer	8,9		

Den Einfluss fremder Elemente (hier bes. des Kohlenstoffs) auf die spezif. Gewichte zeigt die folgende Tabelle für Eisen, den Einfluss der Bearbeitung die Tabelle für Kupfer.

Reines Eisen	7,85—7,88	Kupfer, gegossen	8,830—8,921
Schmiedeeisen	7,79—7,85	„ , Draht	8,930—8,949
Stahl	7,60—7,80	„ , gehämmert	8,919—8,959
Gusseisen, weiss	7,58—7,73	„ , elektrolytisch	8,884—8,952.
„ , grau	7,03—7,13		

Struktur, Härte u. s. w. Die Struktur eines Metalles hängt von dem Umstande ab, ob es krystallinisch erstarrt oder nicht. Die geschmeidigen Metalle krystallisieren im Allgemeinen regulär, die spröden hexagonal. Werden die krystallinischen Metalle gehämmert oder gewalzt, so erhalten sie faserige Struktur (unter teilweiser Aenderung ihrer physikalischen Eigenschaften). Die Härte der Metalle, ihre Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Einflüsse beim Schneiden, Drehen, Feilen u. s. w. nimmt von Blei nach Eisen zu. Setzt man die Härte des Bleies = 1, so hat man nach *Calvert* und *Johnson:*

Blei	= 1	Aluminium	= 17,3
Zinn	= 1,73	Kupfer	= 19,3
Wismut	= 3,34	Platin	= 24,0
Kadmium	= 6,95	Schmiedeeisen	= 60,7
Gold	= 10,7	Stahl, ungehärtet	= 61,4
Zink	= 11,7	Roheisen, grau	= 64,0.
Silber	= 13,3		

Unter **Festigkeit** der Metalle versteht man die Kraft, mit der sie einer Trennung ihrer Teile widerstehen. Diese Trennung kann durch Zerreissen, Zerdrücken, Zerbrechen oder Zerdrehen erfolgen; man unterscheidet deshalb: Absolute Festigkeit (Zugfestigkeit), rückwirkende Festigkeit (Druckfestigkeit), relative Festigkeit (Bruchfestigkeit) und Torsionsfestigkeit (Drehungsfestigkeit). Seile müssen dem Zerreissen, Säulen dem Zerdrücken, Tragbalken dem Zerbrechen, Radwellen dem Zerdrehen Widerstand leisten. Die Belastung darf nie bis zur Grenze der Festigkeit, sie darf nur bis zur Grenze der Elastizität gesteigert werden. Die Härte und Festigkeit werden von der Art der Bearbeitung beträchtlich beeinflusst. Sie werden durch Auswalzen, Hämmern u. f. f. häufig vermehrt. Wird hiebei das Metall spröder, so wird es von Zeit zu Zeit ausgeglüht, um es wieder weich und dehnbar zu machen. In Betracht kommt auch die Schnelligkeit des Erkaltens (siehe Eisen: Hartguss) und die Temperatur, bis zu der das Metall vor dem Giessen erhitzt war (s. Zinn). Zu beachten ist auch die verschiedene Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen Abnutzung durch Reibung u. s. f. Sie ist nach *Ledebur:* gross bei Stahl und bei sili-

ciumarmem Gusseisen bei schneller Abkühlung nach dem Gusse; mittel bei Schmiedeeisen, bei Gusseisen bei normaler Abkühlung, bei Platin, Silber, Gold und Aluminium; gering bei Zink, Blei und Zinn.

Dehnbarkeit. Bei manchen Metallen, wie Stahl und Hart-Messing, können die Teile bedeutende Verschiebung erleiden und dann, wenn die von Aussen wirkende Kraft aufhört, auf ihren früheren Ort zurückkehren; diese werden im engeren Sinne als elastisch bezeichnet. Im weiteren Sinne sind alle Metalle mehr oder weniger elastisch, da ihre Molekule sich wenigstens innerhalb gewisser enger Grenzen verschieben lassen und dann wieder in die frühere Lage zurückkehren. Wird die Elastizitätsgrenze überschritten, so verlieren bei den spröden Metallen die Teile ihren Zusammenhang, bei den dehnbaren können sie sich ohne Trennung in neuer Weise ordnen. Auf die Dehnbarkeit sind Reinheit, Struktur und Festigkeit von Einfluss, dann aber auch die Art, wie die Dehnung erfolgt, ob durch den Hammer, die Walze oder den Drahtzug. Man unterscheidet danach Hämmerbarkeit, Walzbarkeit und Ziehbarkeit. Hier folgen sich aufeinander:

Hämmerbarkeit	Walzbarkeit	Ziehbarkeit
Gold	Blei	Platin
Silber	Zinn	Silber
Aluminium	Gold	Eisen
Kupfer	Silber	Kupfer
Zinn	Aluminium	Gold
Platin	Kupfer	Aluminium
Blei	Platin	Nickel
Zink	Eisen.	Zink
Eisen		Zinn
Nickel.		Blei.

Weiches Eisen, Nickel und Platin besitzen Schweissbarkeit, d. h. erweichte Teile derselben können durch Schmieden zu einem Stück vereinigt, zusammengeschweisst werden.

Litteratur: *J. Percy*, Metallurgie, übertragen von *Knapp*, *Wedding* und *Rammelsberg*. — *C. Stölzel*, Metallurgie. (*Bolley*, Bd. VII.) — *B. Kerl*, Grundriss d. allg. Hüttenkunde, Grundriss der Metallhüttenkunde. — *C. A. M. Balling*, Metallhüttenkunde. — *C. Schnabel*, Lehrb. d. allg. Hüttenkunde. — Selbstverständlich sind auch die betr. Einzel-Artikel bei *Muspratt* zu erwähnen: Eisen, Kupfer etc.

EISEN.

Allgemeines.

Einleitung. Bei Besprechung der einzelnen metallurgischen Betriebe wird stets mit Recht die Gewinnung des Eisens vorangestellt; greift das Eisen doch weitaus am mächtigsten in unser ganzes gewerbliches Leben ein. War schon früher die Eisenproduktion eine grosse, so ist sie seit Einführung der Dampfmaschinen und Eisenbahnen noch ums Vielfache gestiegen. Betrug doch die gesamte Eisenerzeugung der Erde im Jahre 1890 27 500 000 Tonnen, die sich in folgender Weise auf die einzelnen Länder verteilten:

	Tonnen
Vereinigte Staaten Nordamerikas	9 350 000
Grossbritannien	8 030 000
Deutschland (mit Luxemburg)	4 660 000
Frankreich	1 970 000
Oesterreich-Ungarn	950 000
Belgien	790 000
Russland	750 000
Schweden	450 000
Spanien	180 000
Canada	26 000
Italien	13 000
Alle übrigen Länder etwa	331 000
Zusammen	27 500 000.

Die Eisenproduktion der einzelnen Länder hängt von ihrem Reichtum an Eisenerzen und Steinkohle, dann von den Verkehrsverhältnissen ab. Wo Erze und Kohle nicht neben einander vorkommen, werden die Erze zu den Kohlen gefahren.

Alles technisch erzeugte und verwendete Eisen ist nicht chemisch rein, sondern mit fremden Metallen u. s. w., besonders mit Kohlenstoff legiert. (Reines Eisen scheidet sich zuweilen aus gegossenem Eisen in regulären Krystallen dendritisch aus als sog. „Tannenbaumeisen“,

während Legierungen von Eisen mit Mangan und Kohlenstoff zuweilen in manganhaltigem Roheisen in rhombischen Prismen sich abscheiden.) Ehe wir deshalb die verschiedenen Eisensorten, deren verschiedene Eigenschaften zum grössten Teile auf der Menge und Bindungsweise des Kohlenstoffs beruhen, besprechen können, müssen wir zuerst die verschiedenartige Bindungsweise des Kohlenstoffs im Eisen erörtern.

Bindung des Kohlenstoffs. Wie schon das Bruchaussehen der verschiedenen Eisensorten zeigt, und wie chemisch sich erweisen lässt, ist der Kohlenstoff im Eisen in verschiedenen Formen enthalten. *Ledebur* nimmt vier verschiedene Formen an: Graphit, Carbidkohle, Temperkohle und Härtungskohle, und giebt von denselben folgende Charakteristik.

1. Graphit. Er besteht aus selbständig ausgeschiedenem, in Form von hexagonalen Täfelchen innerhalb des Gefüges des Eisens in annähernd gleichmässiger Verteilung abgelagertem Kohlenstoff. Von kochender Salzsäure oder kochender, mässig starker Salpetersäure wird der Graphit nicht angegriffen; löst man daher graphithaltiges Eisen in diesen Säuren, so bleibt er neben andern etwa anwesenden unlöslichen Bestandteilen (z. B. Kieselsäure, aus dem Siliciumgehalte des Eisens beim Lösen entstanden) zurück. Seine Entstehung verdankt der Graphit einem Saigerungsvorgange, einem Zerfallen der Eisenkohlenstofflegierung, welche im flüssigen Zustande den Gesamtkohlenstoff in gelöster Form enthielt, während des Erstarrens. Damit Graphitbildung eintritt, muss neben Kohlenstoff noch ein zweiter Körper zugegen sein, welcher das Sättigungsvermögen des erstarrenden Eisens für Kohlenstoff stärker als das des vollständig flüssigen abmindert und so während des Erstarrens den Kohlenstoff zwingt, aus seiner Lösung im Eisen auszukrystallisieren. Meistens spielt das Silicium diese Rolle; auch metallisch zugesetztes Aluminium scheint ähnlich zu wirken. Mangan und Schwefel erschweren die Graphitbildung. Langsame Abkühlung des erstarrenden, mit Kohlenstoff gesättigten Eisens befördert die Graphitbildung, rasche Abkühlung erschwert sie. (Auf beschleunigter Abkühlung des flüssigen Roheisens beruht die Herstellung des später zu besprechenden Hartgusses.) Für das graue Roheisen bildet sein Graphitgehalt das kennzeichnende Merkmal; schmiedbares Eisen enthält keinen Graphit.

2. Carbidkohle. Sie erscheint im Eisen als Bestandteil einer Eisenkohlenstofflegierung, welche, kohlenstoffreicher als alles flüssige Eisen und von annähernd unveränderlicher Zusammensetzung, sich während der Abkühlung eines vorher bis zur hellen Rotglut erhitzten

Eisenstücks von dem übrigen Eisen sondert, dieses netz- oder aderförmig durchziehend. Dem unbewaffneten Auge ist sie auf der Bruchfläche des Eisens ohne Weiteres nicht erkennbar, wohl aber bei mikroskopischer Betrachtung einer entsprechend vorgerichteten Schliff-fläche. Diese Eisenkohlenstofflegierung, das Carbid, enthält im Durchschnitt 7,2 % C neben 92,8 % Fe und scheint der Formel Fe^3C zu entsprechen. Das Carbid lässt sich abscheiden, wenn man das fein zerkleinerte Eisen bei Luftabschluss mehrere Tage lang mit ganz verdünnter Schwefelsäure behandelt oder wenn man das Eisen unter gewissen Vorsichtsmassregeln in einem Gemische von Schwefelsäure und Kaliumbichromat löst. Es hinterbleibt hiebei (in Vermischung mit sonstigen unlöslichen Körpern: Graphit, Kieselsäure u. a.) als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Mikroskop als silberglänzende Körnchen erscheint; die Härte dieser Körnchen ist beträchtlich. Löst man dagegen Eisen, welches Carbidkohle enthält, in kochender Salz- oder Schwefelsäure, so wird das Carbid zersetzt, Eisen geht in Lösung und der Carbidkohlenstoff entweicht als übelriechendes Kohlenwasserstoffgas. (Dieser Umstand ermöglicht die Trennung der Carbidkohle vom Graphit.) Beim Auflösen von carbidhaltigem Eisen in kalter Salpetersäure hinterbleibt ein brauner, flockiger Rückstand, der beim Erwärmen sich allmählich löst, der Flüssigkeit eine braune Farbe erteilend, deren Stärke im Verhältnis zur gelösten Kohlenstoffmenge steht.

Die Entstehung des Carbids ist, wie die des Graphits, ein Saigerungsvorgang, ein Zerfallen einer in höherer Temperatur gleichartigen Legierung beim Abkühlen. Die Temperatur, bei der dieser Vorgang von statten geht, liegt zwischen 660—708°; die Bildung des Carbids ist von Wärmeentwicklung begleitet. Beim Erhitzen des carbidhaltigen Eisens über diese Bildungstemperatur hinaus zerfällt das Carbid wieder, und sein Kohlenstoff tritt in gleichmässige Lösung mit dem übrigen Eisen, wobei die gleiche Wärmemenge gebunden wird, die bei der Karbidbildung frei wurde. Fast jedes kohlenstoffhaltige Eisen enthält einen Teil seines Kohlenstoffs als Carbidkohle; das Verhältnis des Carbidkohlenstoffgehaltes zum Gesamtkohlenstoffgehalte aber hängt teils von der sonstigen chemischen Zusammensetzung, teils von den Abkühlungsverhältnissen ab. Mangan und Wolfram erschweren, wie es scheint, in gewissem Masse die Carbidbildung. Silicium in geringeren Mengen ist ohne Einfluss, in grösseren Mengen vermindert es mittelbar den Gehalt des Eisens an Carbidkohle, indem es den Kohlenstoff des erstarrenden Eisens schon in einer weit höher liegenden Temperatur zur Graphitbildung veranlasst. Langsame Abkühlung be-

fördert, rasche Abkühlung verhindert die Entstehung des Carbids. Erwärmt man jedoch Eisen, welches infolge plötzlicher Abkühlung, z. B. eines Ablöschens in Wasser, weniger Carbidkohle enthält, so tritt schon bei wenig über 100 ° Carbidbildung ein und bei etwa 400 ° enthält das Eisen annähernd die gleiche Menge Carbidkohle, die es bei gewöhnlicher Abkühlung besessen haben würde. Auch hier ist die Carbidbildung von Wärmeentwicklung begleitet. Die Verhinderung der Carbidbildung beim Ablöschen des glühenden kohlenstoffhaltigen Eisens und die Neubildung des Carbids durch mässiges Erwärmen des abgelöschten Metalls bildet die Grundlage des später zu besprechenden Härtens und Anlassens des Stahls.

3. Temperkohle. Beim anhaltenden, tagelangen Glühen von kohlenstoffhaltigem, manganarmem Eisen in einer Temperatur, welche höher liegt, als die zur Bildung des Carbids erforderliche, tiefer als diejenige, bei welcher Graphit entsteht, sondert sich eine Kohlenstoffform von dem übrigen Eisen, welcher man den Namen Temperkohle gegeben hat, weil sie vorzugsweise beim Tempern, d. h. Weichmachen des Eisens durch anhaltendes Glühen, auftritt. Auf der Bruchfläche des Eisens ist sie, sofern sie in einigermassen reichlichen Mengen auftritt und nicht durch Graphit verdeckt wird, in Form feiner schwarzer Pünktchen erkennbar, welche entweder einigermassen gleichmässig auf der Bruchfläche verteilt sind oder auch zu einzelnen Gruppen von oft mehreren Millimetern Durchmesser zusammentreten, so dass die Bruchfläche dadurch gesprenkelt erscheint. Sie bleibt beim Lösen des Eisens in Säure zurück, wie der Graphit, von dem sie nicht getrennt werden kann. Sie ist aber amorph, Graphit krystallisiert; dann wird sie durch Eisenoxyde oxydiert, während Graphit widerstandsfähig ist. Dagegen ändert die Temperkohle beim Ablöschen des glühenden Eisens in Wasser nicht, wie die Carbidkohle, ihre Form, und verhält sich in dieser Beziehung wie der Graphit. Ein grösserer Mangangehalt des Eisens erschwert die Bildung der Temperkohle; der Einfluss der übrigen Begleiter des Eisens ist nicht bekannt.

4. Härtungskohle. Diese Kohlenstoffform ist im Eisen gleichmässig, aber in wechselnder Menge gelöst, mit ihm legiert. Alles flüssige Eisen enthält nur Härtungskohle; beim Erstarren erst bildet sich Graphit, später das Carbid und bei längerem Glühen die Temperkohle; wird Eisen, welches die letzteren Kohlenstoffformen enthält, bis zum Schmelzen erhitzt, so löst sich zunächst das Carbid, zuletzt der Graphit. Beim Auflösen des Eisens, welches Härtungskohle enthält, in kalter Salz- oder Schwefelsäure (auch in stark verdünnter) entweicht diese als

stark riechendes Kohlenwasserstoffgas (Unterschied von der Carbidkohle, welcher von verdünnter kalter Säure nicht angegriffen wird); beim Auflösen des Eisens in kalter Salpetersäure hinterbleibt sie zunächst als tiefschwarzer Rückstand, welcher sich deutlich von den braunen Flocken der Carbidkohle unterscheidet, beim Schütteln sehr rasch, in der Ruhe nach einigen Minuten sich löst, beim Erwärmen der Lösung auf 100° aber gasförmig entweicht, wobei die anfangs dunklere Lösung zusehends heller wird. Der Gehalt eines Eisens von gegebenem Gesamtkohlenstoffgehalt an Härtungskohle muss um so niedriger sein, in je reicheren Mengen die übrigen Kohlenstoffformen sich zu bilden Gelegenheit hatten. Während langsame Abkühlung die Entstehung von Graphit und Carbidkohle befördert, verringert sie die Menge der zurückbleibenden Härtungskohle; und durch anhaltendes Glühen lässt sich der Gehalt eines Eisens an Härtungskohle fernerhin abmindern, unter Umständen ganz in Temperkohle umwandeln. Auch ein hoher Siliciumgehalt wirkt dem Zurückbleiben reichlicherer Mengen von Härtungskohle im erkalteten Eisen entgegen, indem er die Entstehung von Graphit, vermutlich auch von Carbidkohle befördert.

Den Namen Härtungskohle für diese Kohlenstoffform hat man gewählt, weil von ihrem Gehalte wesentlich der Härtegrad des Eisens und Stahls, zumal des Werkzeugstahls, abhängt. Beim Ablöschen des glühenden Stahls in Wasser bleiben reichliche Mengen Härtungskohle zurück, der Stahl wird gehärtet; beim Wiedererwärmen verringert sich die Menge der Härtungskohle unter Bildung von Carbidkohle, wie schon erwähnt wurde, der Stahl wird „angelassen“, d. h. er verliert an Härte.

Carbidkohle und Härtungskohle zusammen, also die beiden Formen des Kohlenstoffs, welche bei Behandlung des Eisens mit kochenden Säuren unter Zurücklassung des Graphits und der Temperkohle als Kohlenwasserstoffe entweichen, pflegt man als gebundenen Kohlenstoff zu bezeichnen.

Reines Eisen nimmt beim Zusammenschmelzen mit Kohlenstoff höchstens 4,6 % C auf, gewöhnlich nicht über 4 %. Mangan befördert die Kohlenstoffaufnahme, Legierungen mit 10—20% Mn können etwa 5 % C enthalten u. s. w. Auch Chrom erhöht das Sättigungsvermögen für Kohle; beeinträchtigt wird es durch die meisten Metalloide, insbesondere Silicium und Schwefel, weniger deutlich durch Phosphor.

Mit dem Gehalte an Härtungs- und Carbidkohle wächst die Härte des Eisens: weisses Roheisen ist härter als Stahl, dieser

härter als Schmiedeeisen. Graues Roheisen ist weniger hart, als weisses und als Stahl, im Allgemeinen um so weniger hart, je höher sein Graphitgehalt ist. Rasche Abkühlung des erstarrenden Metalles (Eingiessen in eiserne Gussformen) erhöht daher die Härte. — Ausglühen erniedrigt den Härtegrad aller Eisensorten, indem die Härtungskohle in Carbidkohle, diese bei längerem Glühen in hoher Temperatur in Temperkohle umgewandelt wird. Selbst weisses Roheisen wird bei ausreichend langem Glühen in Hellrotglut leicht feilbar. — Härtungskohle erhöht die Festigkeit und verringert die Zähigkeit (erhöht die Sprödigkeit) des Eisens. Während aber die Zunahme der Sprödigkeit mit der Zunahme des Gehalts an Härtungskohle Schritt hält, erreicht die Festigkeit ziemlich früh ihr höchstes Mass und bei fernerer Zunahme verringert sie sich rasch. Aehnlich, aber in weniger starkem Masse wirkt Carbidkohle. Graphit verringert als eingelagerter Körper die Festigkeit; weniger deutlich wirkt Temperkohle. Da aber ein Uebermass von Härtungs- und Carbidkohle ebenfalls nachteilig sind, kann eine mässige Graphitbildung in kohlenreichem Eisen Festigkeit und Zähigkeit erhöhen. Graues Roheisen ist daher weniger spröde und meistens fester als weisses; dagegen spröder und bedeutend weniger fest als Stahl. Stahl ist fester, aber auch spröder, als Schmiedeeisen. Ausglühen erhöht in allen Fällen die Zähigkeit und erhöht in solchen Eisensorten, welche allzureich an Härtungskohle sind (in gehärtetem Stahl, im Weisseisen) auch die Festigkeit.

Anschliessend hieran sei eine von *Ledebur* nach seinen Analysen zusammengestellte Tabelle (vgl. pag. 137) gegeben über den Gehalt verschiedener Eisensorten an Gesamtkohlenstoff, Graphit und Temperkohle, Carbidkohle, Härtungskohle, zu der er folgende Bemerkungen macht: der Gehalt an Graphit und Temperkohle ist am bedeutendsten im grauen Roheisen und verschwindet allmählich im ungeglühten schmiedbaren Eisen. Carbidkohle findet sich in allen untersuchten Eisensorten. Am stärksten ist sie in dem zugleich an Gesamtkohlenstoff reichsten Eisenmangan und Spiegeleisen vertreten, an diese reihen sich Hartguss und weisses Roheisen. Die Härtungskohle fehlt gänzlich in dem an Graphit reichen tiefgrauen Roheisen und ist ebenso, wie die Carbidkohle, in dem an Mangan und Gesamtkohle reichen Spiegeleisen und Eisenmangan vertreten. Die Umwandlungen, welche die Härtungskohle beim Glühen unter verschiedenen Verhältnissen erleidet, zeigen die Untersuchungen des geglühten weissen Roheisens und des gegossenen Stahls. Ersteres wurde lange Zeit in höherer Temperatur geglüht, und aus der ursprünglich vorhandenen

Eisensorte	Graphit- und Temperkohle	Carbidkohle	Härtungskohle	Gesamtkohlenstoff
Tiefgraues Roheisen (2,77% Si; 0,80% P; 0,02% S; 1,30% Mn)	3,33	0,44	0,00	3,77
Lichtgraues Roheisen (1,02% Si; 0,59% P; 0,09% S; 0,28% Mn)	2,40	0,73	0,17	3,30
Gewöhnliches weisses Roheisen (0,72% Si; 0,20% S; 0,10% Mn)	0,16	1,88	0,54	2,58
Spiegeleisen (0,30% Si; 11,11% Mn) .	0,00	3,09	1,41	4,50
Eisenmangan (2,07% Si; 46,54% Mn) .	0,00	3,06	1,64	4,70
Hartguss (weisser Teil; 0,83% Si; 0,88% P; 0,10% S; 0,15% Mn)	0,19	2,43	0,58	3,20
Weisses Roheisen (0,87% Si; 0,10% Mn)				
a) ungeglüht	0,00	n. best.	n. best.	2,82
b) nach 108stündigem Glühen bei etwa 900°	1,55	n. best.	n. best.	2,29
Gegossener Stahl (Formguss; 0,28% Si; 0,20% Mn)	0,00	0,62	0,36	0,98
a) ungeglüht.				
b) nach 12stündigem Glühen bei etwa 800°	0,01	0,92	0,16	1,09
Geschmiedeter Stahl (Werkzeugstahl; 0,11% Si; 0,11% Mn)				
a) in gewöhnlicher Weise abgekühlt (naturhart)	0,00	0,71	0,22	0,93
b) durch Ablöschen in Wasser gehärtet	0,00	0,38	0,65	1,03
c) nach dem Härten bis zur blauen Anlauffarbe (welche etwa bei 290° erscheint) angelassen .	0,00	0,67	0,36	1,03
Weiches Flusseisen (ohne Si; 0,58% Mn)				
a) wie gewöhnlich abgekühlt . .	0,00	0,17	0,05	0,22
b) in Wasser abgelöscht . . .	0,00	0,17	0,04	0,21

Härtungs- und Carbidkohle ist zum grössten Teile Temperkohle geworden; bei dem kürzere Zeit währenden Glühen des gegossenen Stahls in weniger hoher Temperatur ist zwar ein reichlicher Teil der ursprünglich vorhandenen Härtungskohle in Carbidkohle übergegangen, Temperkohle aber hat sich nur in unbedeutender Menge gebildet. Den Einfluss des Ablöschens (Härtens) und Wiedererwärmens (Anlassens) auf die Kohlenstoffformen lassen die Untersuchungen des Werkzeugstahls deutlich erkennen. Keine Veränderung der Kohlenstoffformen durch Ablöschen ist dagegen bei dem zuletzt aufgeführten weichen Flusseisen bemerkbar: das Eisen ist nicht härtbar.

Einteilung der Eisensorten. Nachdem wir die verschiedenen Bindungsweisen des Kohlenstoffs im Eisen besprochen haben, können wir nun zur Einteilung des Eisens in die verschiedenen technisch hergestellten und verwendeten Arten übergehen. Reines Eisen findet im Grossen keine technische Verwendung, alles verwendete Eisen ist

kohlenstoffhaltig, und je nach der Menge und Bindungsweise des Kohlenstoffs haben wir zwischen Roheisen und schmiedbarem Eisen, dann zwischen grauem und weissem Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen zu unterscheiden.

Das Roheisen hat den höchsten Kohlenstoffgehalt; es ist nicht schmiedbar, nicht streckbar und nicht schweissbar, mehr oder weniger hart, geht beim Schmelzen unvermittelt in tropfbar flüssigen Zustand über. Es wird erhalten durch Verschmelzen (Reduzieren) der Erze. Der Gehalt an Kohlenstoff (Silicium, Phosphor u. s. w.) beträgt mindestens 2,3 %. Wird beim Erkalten des geschmolzenen Roheisens ein Teil des Kohlenstoffs als Graphit ausgeschieden, so erhalten wir graues Roheisen, bleibt der Kohlenstoff beim Erkalten gebunden, so haben wir weisses Roheisen. Das weisse Roheisen ist härter und spröder als das graue. Das graue Roheisen dient z. T. als Gusseisen für Giessereizwecke, z. T. wird es gefeint und dann wie das weisse Roheisen als Frischereiroheisen zur Herstellung von schmiedbarem Eisen verwendet.

Das schmiedbare Eisen hat geringeren Kohlenstoffgehalt; es ist schmiedbar, streckbar und schweissbar; schwerer schmelzbar als Roheisen, erweicht es beim Erhitzen allmählich bis zum Schmelzen (wird teigig). Wird selten direkt aus Erzen dargestellt, gewöhnlich aus Roheisen erhalten. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt weniger als 2,3 %. Der Stahl speziell enthält 0,5 % Kohlenstoff und darüber, ist fest und härtbar (d. h. weich und hart zu erhalten). Das Schmiedeeisen dagegen enthält weniger als 0,5 % Kohlenstoff, ist weich, weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Stahl, nicht deutlich härtbar.

Früher wurde das Eisen eingeteilt in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen und war diese Einteilung den früheren Gewinnungsarten angepasst; den neueren Gewinnungsarten entsprechend hat man Stahl und Schmiedeeisen als schmiedbares Eisen zusammengefasst und nach denselben als Schweiss- und Flusseisen unterschieden. Die jetzt allgemein giltige, in Deutschland offiziell angenommene Einteilung giebt die folgende Tabelle (pag. 139).

Die Schmelzpunkte der einzelnen Eisenarten sind etwa:

Weisses Roheisen	1050—1200° C.
Graues „	1100—1300° C.
Stahl	1300—1800° C.
Schmiedeeisen	1800—2250° C.

Der Kohlenstoffgehalt des Eisens erniedrigt also dessen Schmelztemperatur.

Die spez. Gewichte sind:

Technisch verwertetes Eisen.

<table>
<tr><th colspan="3">I. Roheisen.
Nicht schmiedbar, spröde, beim Erhitzen plötzlich schmelzend. Gehalt an Kohlenstoff (Silicium, Phosphor u. s. w.) mindestens 2,3 Prozent.</th><th colspan="4">II. Schmiedbares Eisen.
Schmiedbar und in gewöhnlicher Temperatur weniger spröde als Roheisen. Beim Erhitzen allmählich bis zum Schmelzen erweichend. Gehalt an Kohlenstoff weniger als 2,3 Prozent.</th></tr>
<tr><td rowspan="2">1) Graues Roheisen.
Ein Teil des Kohlenstoffs wird beim Erkalten graphitisch ausgeschieden. Farbe der Bruchfläche grau. In der Giesserei zu Gusswaren verarbeitet heisst das graue Roheisen Gusseisen.</td><td rowspan="2">2) Weisses Roheisen.
Der Kohlenstoff bleibt gebunden. Farbe der Bruchfläche weiss. Härter, spröder als graues Roheisen.</td><td rowspan="2">3) Eisenmangane
Kohlenstoffhaltige Eisenmanganlegierungen mit reichem Mangangehalte. Der Kohlenstoffgehalt bleibt gebunden. Farbe der Bruchfläche weiss oder gelblich.</td><td colspan="2">1) Schweisseisen.
Im nichtflüssigen, teigartigen Zustande erfolgend. Schlackenhaltig.</td><td colspan="2">2) Flusseisen.
Im flüssigen Zustande erfolgend. Schlackenfrei.</td></tr>
<tr><td>a) Schweissstahl.
Kohlenstoffreicher (0,5% u. darüber); fest; härtbar.</td><td>b) Schweisseisen (Schweissschmiedeeisen).
Kohlenstoffärmer (weniger als 0,5%), weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Schweissstahl; nicht deutlich härtbar.</td><td>a) Flussstahl.
Kohlenstoffreicher (0,5% u. darüber); fest; härtbar.</td><td>b) Flusseisen (Flussschmiedeeisen).
Kohlenstoffärmer (weniger als 0,5%), weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Flussstahl; nicht deutlich härtbar.</td></tr>
</table>

Dunkelgraues Roheisen	6,635—7,275
Lichtgraues „	6,916—7,572
Weisses „	7,056—7,889
Flussstahl	7,500—7,825
Schweissstahl in Stäben	7,826—8,082
Schmiedeeisen „ „	7,352—7,912
„ als Draht	7,794—8,100.

Einfluss fremder Elemente auf das Eisen. Der Einfluss des Kohlenstoffs ergiebt sich aus dem Besprochenen, bezüglich des Einflusses der übrigen fremden Elemente sei, nachdem der Einfluss von Silicium, Schwefel, Mangan, Wolfram und Aluminium auf den Kohlenstoffgehalt oben schon berührt wurde, noch Folgendes bemerkt: Silicium, aus der Kieselsäure der Beschickung etc. stammend, wird vom Eisen leicht und bis zu 10 % aufgenommen; es beeinflusst die Eigenschaften des Eisens ähnlich, wie der Kohlenstoff. Die Bedeutung des Siliciums für den *Bessemer*prozess soll später erörtert werden. — Phosphor gelangt aus den Phosphaten in das Eisen; er kann beim Roheisenprozess nicht entfernt werden, sondern erst bei der Ueberführung in schmiedbares Eisen. Phosphor macht das Eisen härter, aber kaltbrüchig, d. h. bei Bearbeitung in gewöhnlicher Temperatur zerspringend. Phosphor macht das Eisen dünnflüssig; man verwendet deshalb Eisen mit mässigem Phosphorgehalt in der Giesserei, da es die Form gut ausfüllt und mit glatter Oberfläche erstarrt. — Schwefel geht auch leicht ins Eisen über, kann aber durch basische Schlacken schon im Hochofen teilweise entfernt werden. Entschwefelung durch Ferromangan s. später! Der Schwefel ruft Rotbruch hervor, d. h. solches Eisen ist in der Hitze nicht zu bearbeiten. — Mangan geht bei der Eisendarstellung leicht in die Schlacke, doch kann man durch Verwendung manganreicher Erze, basische Zuschläge u. s. w. das Metall ins Roheisen treiben. Es ist z. B. im Weisstrahl (strahligem Weisseisen) zu 3 % und mehr, im Spiegeleisen zu 6—20 % enthalten, in Ferromanganen steigt der Mangangehalt bis 85 %. Es erhöht Härte und Schmelzpunkt des Roheisens bedeutend, scheidet aus flüssigem Eisen Schwefel aus (in den sog. „Wanzen“), vermindert also den Rotbruch. — Kupfer bewirkt ebenfalls Rotbruch, wie Schwefel; Chrom und Wolfram, für die Stahldarstellung von Interesse, erhöhen die Härte des Eisens beträchtlich. — Ausserdem kommen unter Umständen noch Kobalt, Nickel, Arsen, Titan, Zinn und Vanadin aus den Erzen ins Eisen.

Kontrolle des Betriebes. Für die analytische Kontrolle des Betriebes kommt das pag. 125 Gesagte in Betracht. Hinzuzufügen wäre,

dass die Eisensorten auf die Menge und Bindungsart des Kohlenstoffs, den Gehalt an Mn, Si, P, S zu prüfen sind, wie auch Phosphorsäure- und Schwefelgehalt der Beschickung sorgfältig zu berücksichtigen sind. Beim Hochofen spielt die Untersuchung der Gichtgase (vgl. pag. 32) und die Berechnung des Wärmeverbrauchs (vgl. später!) grosse Rolle.

Eisenerze. Die Erze, die uns zur Eisengewinnung zur Verfügung stehen, sind die folgenden:

1. Magneteisenerz (Magneteisenstein, Magnetit) $Fe^3O^4 = FeO . Fe^2O^3$ mit 72,4 %, gewöhnlich 40—60 % Eisen. (Kenntlich am schwarzen Strich.)

Vorkommen: Deutschland (untergeordnet; Schlesien, Thüringerwald, Erzgebirge), Ungarn, Schweden (Dannemora), Norwegen, Finnland, Ural, Afrika, Kanada, Vereinigte Staaten.

Hieran reiht sich der Franklinit $(FeZnMn)O . (Fe^2Mn^2)O^3$ mit ca. 45 % Eisen und 20 % Zink. New Jersey (Vereinigte Staaten); wird auf Zink und Spiegeleisen verarbeitet.

2. Roteisenerz (Eisenglanz, -glimmer, -rahm, roter Glaskopf, Blutstein oder Hämatit, Roteisenstein, Roteisenmulm, roter Rogeneisenstein) Fe^2O^3 mit 70 %, gewöhnlich 30—40 %, zuweilen auch mehr Eisen. (Kenntlich am roten Strich.)

Vorkommen: Deutschland (Sudeten, Erzgebirge, Harz, Thüringer Wald, Sauerland, Lahngebiet, Eifel), Böhmen, England, Belgien, Italien (Elba), Afrika, Vereinigte Staaten.

3. Brauneisenerz (brauner Glaskopf, Brauneisenstein, Schaleneisenstein, Nierenerz, Bohnerz, Linsenerz, Rogenerz), $Fe^4O^9H^6$ mit 60 % Eisen, in der Regel von 20 % bis gegen 60 % steigend. Häufig Zersetzungsprodukt andrer Eisenerze. (Kenntlich am gelbbraunen Strich.) Bei jüngeren Erzen (Gelbeisenerzen) ist der Strich fast rein gelb. Noch fortdauernde Bildungen werden als Rasen-, Morast- oder Wiesenerze und Seeerze bezeichnet.

Vorkommen: Deutschland (norddeutsche Tiefebene, Oberschlesien, Thüringer Wald, Harz, Wesergebirge und Teutoburger Wald, Siegerland, Lahngebiet, Stolberg bei Aachen, Fränkischer Jura, Rauhe Alp, Lothringen), Luxemburg, Oesterreich (Krain, Böhmen), Frankreich, Spanien, Belgien, Schweden.

4. Spatheisenerz (Spatheisenstein), kryst. $FeCO^3$, mit 48,3 % (mit Manganoxydul, bis 11 %); der Eisengehalt der Erze schwankt gewöhnlich zwischen 30 und 42 %.

Vorkommen: Deutschland (Harz, Thüringer Wald, Siegerland), Oesterreich (Steiermark, Kärnthen, Ungarn), Frankreich, Spanien.

Gemenge von Spatheisenstein mit Thon oder Mergel bilden den Thoneisenstein (Sphärosiderit, Clayband). Eisengehalt 28—35 %.

Vorkommen: Deutschland (Oberschlesien, Waldenburger Kohlengebiet, Wesergebirge, Siebengebirge), England, Vereinigte Staaten.

Beim körnigen Spath- oder Thoneisenstein ist Quarz und Thon beigemengt; Eisengehalt 28—40 % (durchschnittlich 34—35 %).

Vorkommen: Deutschland (Westfalen), England.

Ist dem Thoneisenstein Steinkohle beigemengt, so haben wir Kohleneisenstein (Blackband). Eisengehalt 24—30 %.

Vorkommen: Deutschland (Waldenburg in Schlesien, Hörde in Westfalen), England, Schottland, Vereinigte Staaten.

5. Von den geschwefelten Erzen sei der Eisenkies (Pyrit) erwähnt; er wird nicht direkt auf Eisen verhüttet, dagegen werden die bei Rösten (s. Schwefelsäurefabrikation) unterbleibenden Abbrände, wesentlich Eisenoxyd (nach Entkupferung, Entsilberung und Entzinkung), wie Eisenerze verhüttet.

Roheisen.

Allgemeines. Der früher gegebenen Charakteristik der verschiedenen Roheisensorten sei hier noch Folgendes beigefügt:

Das graue Roheisen enthält 2—3 % Graphit, 1—2½ % gebundenen Kohlenstoff, ½—2 % Silicium und wenig Schwefel und Phosphor, ferner Mn, Cu etc. Es besitzt graue Farbe und feinkörniges Gefüge. Für Giessereizwecke verwendet, soll es nicht zu viel Phosphor enthalten (nicht über 1,5 %, bessere Sorten enthalten bis 0,3 %).

Das lichtgraue Roheisen hat hellere Farbe und feineres Korn; es enthält 1,5—2 % Graphit und selten über 3 % Gesamtkohlenstoff, 1—3 % (und mehr) Silicium, kann Schwefel und Phosphor enthalten. Wird zum Giessen und Frischen verwendet.

Das halbierte oder melierte Roheisen (Forelleneisen) bildet den Uebergang vom grauen zum weissen Roheisen; zeigt in weisser Grundmasse Graphitausscheidung. Wird zu Guss verwendet.

Das weisse Roheisen (gekraustes Floss) enthält bis 4 % Kohlenstoff (zuweilen bis 0,5 % Graphit), 1—2 % Silicium und bis ½ % Schwefel und Phosphor, wenig Mangan (meist unter 1 %); hat weissen körnigen Bruch. Wird auf schmiedbares Eisen verarbeitet.

Das weisstrahlige Eisen (Weisstrahl, blumiges Floss) bildet den Uebergang zum Spiegeleisen, enthält weniger Mangan (1—3 %) und mehr Silicium (0,5—1,2 %) als dieses, 3—4 % Kohlenstoff und

nicht selten merkliche Mengen von Phosphor und Schwefel. Ist häufig luckig, d. h. mit zahlreichen (gerippten) Hohlräumen versehen (luckiges Floss).

Das Spiegeleisen (Spiegelfloss, Spangeleisen, Rohstahleisen, Hartfloss) hat ca. 5 % gebundenen Kohlenstoff und 4—10, zuweilen bis 20 % Mangan, 0,2—1 % Silicium, sehr geringe Menge von Phosphor und Schwefel. Besitzt krystallinische Struktur und zeigt „Spiegel" (Absonderungsflächen). Dient zur Darstellung von schmiedbarem Eisen (Stahl).

Die Ferromangane sind Legierungen mit 30—85 % Mangan, ohne Spiegel, von dichtem Bruch und weisser oder gelblicher Farbe. Werden beim Bessemern verwendet.

Die Aufgabe des Hüttenmannes nun ist es, aus den gegebenen Erzen bei möglichst geringem Brennstoffaufwand Roheisen von bestimmten Eigenschaften zu erzielen. Die Entstehung dieser einzelnen Sorten hängt nach *Kerl* hauptsächlich vom Verhältnis zwischen Beschickung und Brennmaterial, also von der Temperatur ab, und unterscheidet man hier übergaren Gang, Gargang und Rohgang des Ofens. Bei Gargang wird bei richtigem Verhältnis zwischen Beschickung und Brennstoff das eben gerade gewünschte Eisen erhalten. Bei übergarem Gang ist Brennstoff in zu grosser, bei Rohgang gewöhnlich in zu geringer Menge vorhanden. Als Kennzeichen des Ofenganges dient die Beschaffenheit des Eisens und der Schlacke, das Verhalten der Gicht- und Tümpelflamme und die Zusammensetzung der Gichtgase, besonders das Verhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd, das auch für die Wärmebilanz (s. u.) in Betracht zu ziehen ist.

Graues Eisen erhält man bei hoher Temperatur (durch stark erhitzten Gebläsewind) und reichlichen Brennstoff; erforderlich ist ferner langsamer Schmelzgang behufs vollständiger Reduktion des Eisens, bevor dasselbe in die rasch steigende Temperatur des Schmelzraumes gelangt, damit sich bei Gegenwart von Eisen und Kohle hinreichend Silicium zur Beförderung der Graphitbildung reduzieren kann, dann die Bildung einer Schlacke von hinreichend hoher Entstehungstemperatur. Weisses Eisen wird erhalten bei nicht zu hoher Temperatur der Schmelzzone, durch Anwendung leichtflüssiger reiner Eisensteine und eines Brennmaterials, das möglichst frei von Schwefel und Phosphor ist und nicht zu schwer verbrennt. Letzteres wird in geringerer Menge angewandt, als für graues Eisen, und es wird der Schmelzgang durch die Form des Ofens beschleunigt. Es wird weniger Luft (kalt und wenig gepresst) verwendet, und es werden (wegen des Mangangehaltes)

leichtflüssige Spatheisensteine, Sphärosiderite und Brauneisensteine verhüttet.

Die Ferromangane werden erhalten bei Anwendung manganreicher Eisenerze oder eisenreicher Manganerze bei sehr hoher Temperatur (reichlichem Brennstoff und stark erhitztem Winde).

Vorbereitung und Möllerung der zu verhüttenden Erze. Die Erze werden, bevor sie zur Verhüttung gelangen, meist einem Röstprozesse unterworfen, wobei die Temperatur nicht bis zum Sintern oder Schmelzen steigen darf. Das Rösten, das in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen unter Zufuhr von festem Brennstoff oder mit Gasfeuerung erfolgt, bezweckt: Mürbebrennen der Erze, Austreibung von Wasser, Kohlensäure und kohligen Teilen, Oxydation von Schwefel- und Arsenverbindungen (unter Austreibung von schwefliger und arseniger Säure) und Höheroxydation des Eisenoxyduls. Eisenoxyd und Oxyduloxyd reduzieren sich leichter als Oxydul, das leicht durch die Kieselsäure verschlackt wird. Zu hohe Temperatur ist nicht förderlich, da sonst Oxyd in Oxyduloxyd übergeht.

Die Erze werden dann gattiert und mit den zur Erzeugung richtig zusammengesetzter Schlacke erforderlichen Zuschlägen gemöllert. Die Art der Zuschläge richtet sich nach der Zusammensetzung der Erze: ist zu viel Kalk zugegen, würde eine zu basische (frische) Schlacke entstehen, so muss kieselsäure- (oder thonerde-) reicher Zuschlag gegeben, ist zu viel Kieselsäure (Thonerde) vorhanden, würde die Schlacke zu sauer (saiger) werden, so muss kalkhaltiges Material zugeschlagen werden. Als basische Zuschläge verwendet man Kalkstein, Dolomit und Flussspath, als kieselsäure- und thonerdehaltiges Material kommen neben Quarz und Sand die entsprechenden Silicate in Betracht.

Die Möllerung wird im Hochofen aufgegeben und dort, mit Brennstoff geschichtet, niedergeschmolzen. Als Brennstoff dienen Koks, Holzkohle, Anthracit, auch Steinkohle.

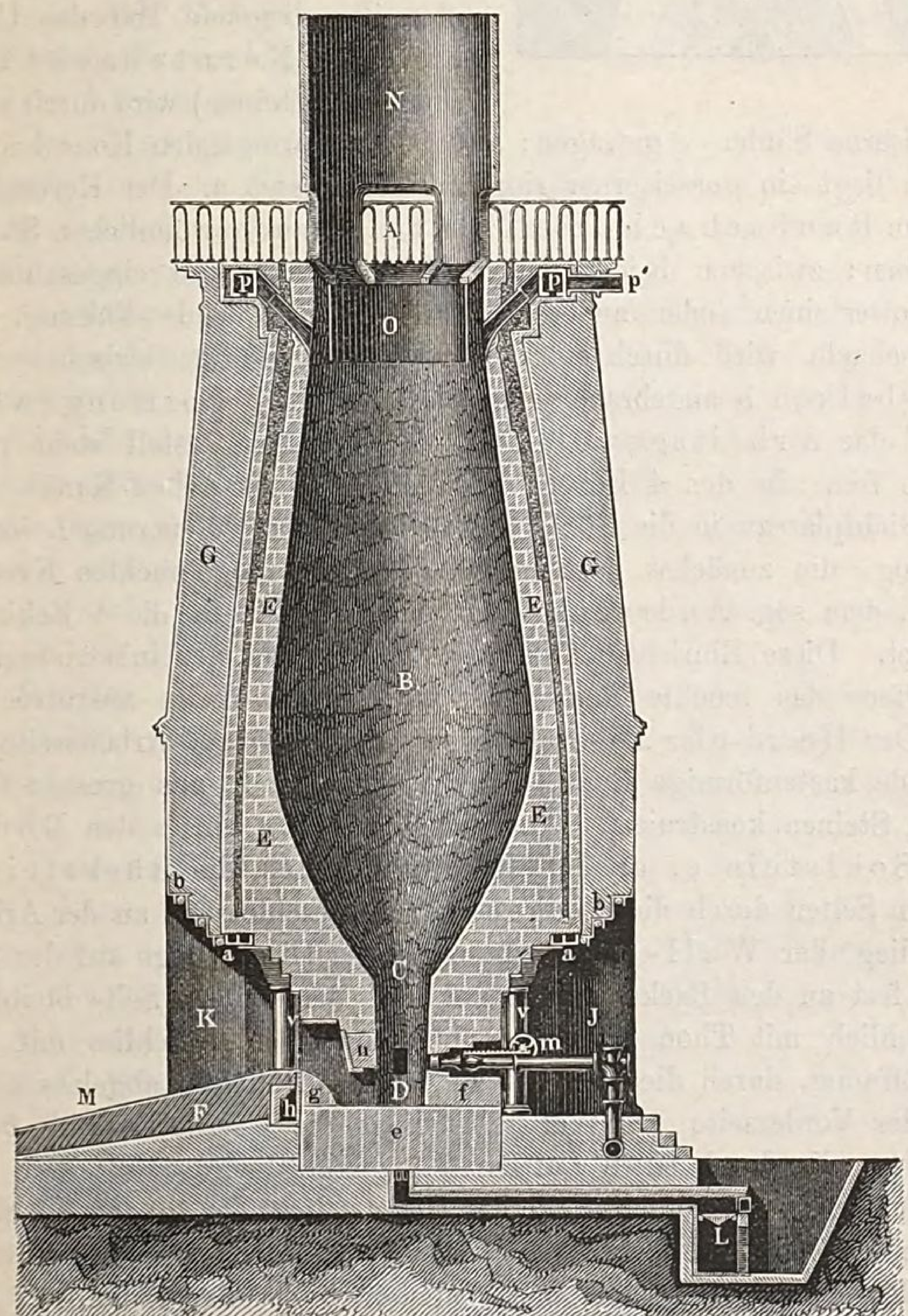
Hochofen. Als Schmelzöfen für die Roheisenerzeugung dienen gewöhnlich die Hochöfen, seltener noch (z. B. in Steiermark) die Blauöfen (Blaseöfen, Stichtiegelöfen). Ersteres sind Oefen mit offener Brust, letzteres solche mit geschlossener Brust.

Die Hochöfen sind hohe Gebläseschachtöfen. Auf der Gicht derselben werden Beschickung und Brennstoff in abwechselnden Schichten aufgegeben und rücken dann nach unten weiter. Die Brennstoffe werden allmählich verzehrt, wodurch Wärme und reduzierende Gase entstehen; die Erze werden zuerst vorgewärmt, dann reduziert,

das entstandene Eisen gekohlt, und schliesslich erfolgt Ausschmelzen von Roheisen und Schlacke. Der Schacht besitzt kreisförmigen Querschnitt, erweitert sich von oben nach unten zunächst, zieht sich dann wieder zusammen und mündet schliesslich unmittelbar oder meistens durch einen verengerten Kanal, das Gestell, in den Heerd, wo sich Roheisen und Schlacken sammeln.

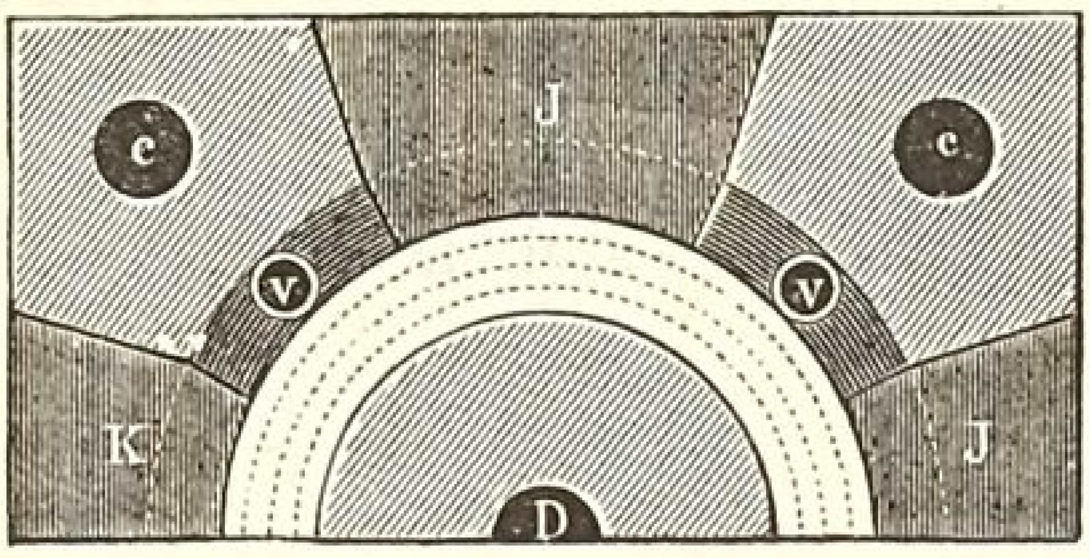
Die Abbildungen 24 und 25 *(Stölzel, Metallurgie)* stellen einen Hoch-

Fig. 24.



ofen der Johannishütte bei Duisburg dar. Der Schacht ABCD erweitert sich von der Gicht A bis zum Kohlensack oder Bauche B, dann zieht er sich als Rast (BC) wieder zusammen und geht in das Gestell CD über, welches drei Formen (zum Einblasen des Windes) enthält. Der über den Formen liegende Teil desselben ist das Obergestell, der unter ihm liegende Teil das Untergestell. Der Kernschacht E (aus feuerfesten Steinen) wird durch starke gusseiserne Säulen v getragen; auf den vorspringenden Konsolen derselben liegt ein gusseiserner ringförmiger Kasten a. Der Kernschacht ist vom Rauhschacht oder Mantel G (aus gewöhnlichen Steinen) umgeben; zwischen beiden findet sich die aus lose eingeschütteten Chamottesteinen (oder anderem Material) bestehende Füllung. Der Rauhschacht wird durch starke Eckpfeiler gestützt, zwischen denen Tragbalken b angebracht sind, welche die 3 Formengewölbe J und das Arbeitsgewölbe K decken. Das Gestell steht ringsherum frei. In den 4 Ecken des Rauhschachtes gehen Kanäle c bis zum Gichtplateau in die Höhe; sie stehen mit der Feuerung L in Verbindung, die zunächst nach unter der Sohle angebrachten Kreuzabzügen, dem sog. Andreaskreuz, und von da in die 4 Eckkanäle mündet. Diese Einrichtung hat den Zweck, vor der Inbetriebsetzung des Ofens das feuchte Mauerwerk auf leichte Weise auszutrocknen.

Fig. 25.



Der Heerd oder Eisenkasten, der nach der Arbeitsseite vortretende kastenförmige Raum, ist wie das Gestell aus grossen feuerfesten Steinen konstruiert. Am Boden wird er durch den Boden- oder Sohlstein c, an der Rückwand durch die Rücksteine f, an den Seiten durch die Backensteine geschlossen; an der Arbeitsseite liegt der Wall- oder Dammstein g. Dieser liegt auf der einen Seite fest an den Backensteinen an, auf der andern Seite bleibt ein, gewöhnlich mit Thon oder Gestübbe zugemachter Schlitz mit einer Stichöffnung, durch die von Zeit zu Zeit das Roheisen abgelassen wird. Auf der Vorderseite des Wallsteins liegt die eiserne Wallsteinplatte, die durch einen Luftkanal h gekühlt wird.

An der obern, vordern Seite des Heerdes liegt der auf dem Tümpeleisen ruhende und vom Tümpelbleche bedeckte Tümpel n. Aus dem zwischen Tümpel und Wallstein bleibenden Raum, der möglichst mit Gestübbe bedeckt wird, dringen die Schlacken heraus über

die Schlackentrift M. Sie nimmt nur einen kleinen Teil des vom Arbeitsgewölbe überdeckten Raumes ein und ist auf der nach der Stichöffnung für das Eisen liegenden Seite von einer senkrechten Eisenplatte F, der Schlackenleiste, begrenzt, so dass Raum für eine mit dem Stiche zu verbindende Rinne zum Abfliessen des Eisens bleibt.

Die Windzuführung erfolgt auf drei Seiten, der Rückwand und den beiden Seitenwänden, durch Wasserformen (mit doppelten Wänden, zwischen denen frisches Wasser zur Abkühlung zirkuliert). Die mit einem Metallkranze versehenen Düsen des Gebläses lassen sich durch ein Getriebe m aus- und einrücken, wodurch im letztern Fall die Formen geschlossen werden.

Das Gichtplateau ist mit einer gusseisernen Platte gedeckt und trägt über der Ofengicht den eisernen Gichtmantel N, durch dessen Oeffnungen die auf den Gichtwagen beigefahrenen Materialien eingeschüttet werden. In der Gicht ist ein Blechcylinder O zur Aufsaugung der an den Schachtwänden aufsteigenden Gase in der Weise eingehängt, dass sein oberer Rand mittelst Platte an das Gichtplateau luftdicht anschliesst. Die Gase, welche im Innern des mit den Beschickungsmaterialien gefüllten Cylinders grösseren Widerstand erfahren, gehen teilweise in den ausserhalb des Cylinders befindlichen ringförmigen Raum, gelangen durch vier gusseiserne Röhren in den Kanal p und werden durch p' abgeführt.

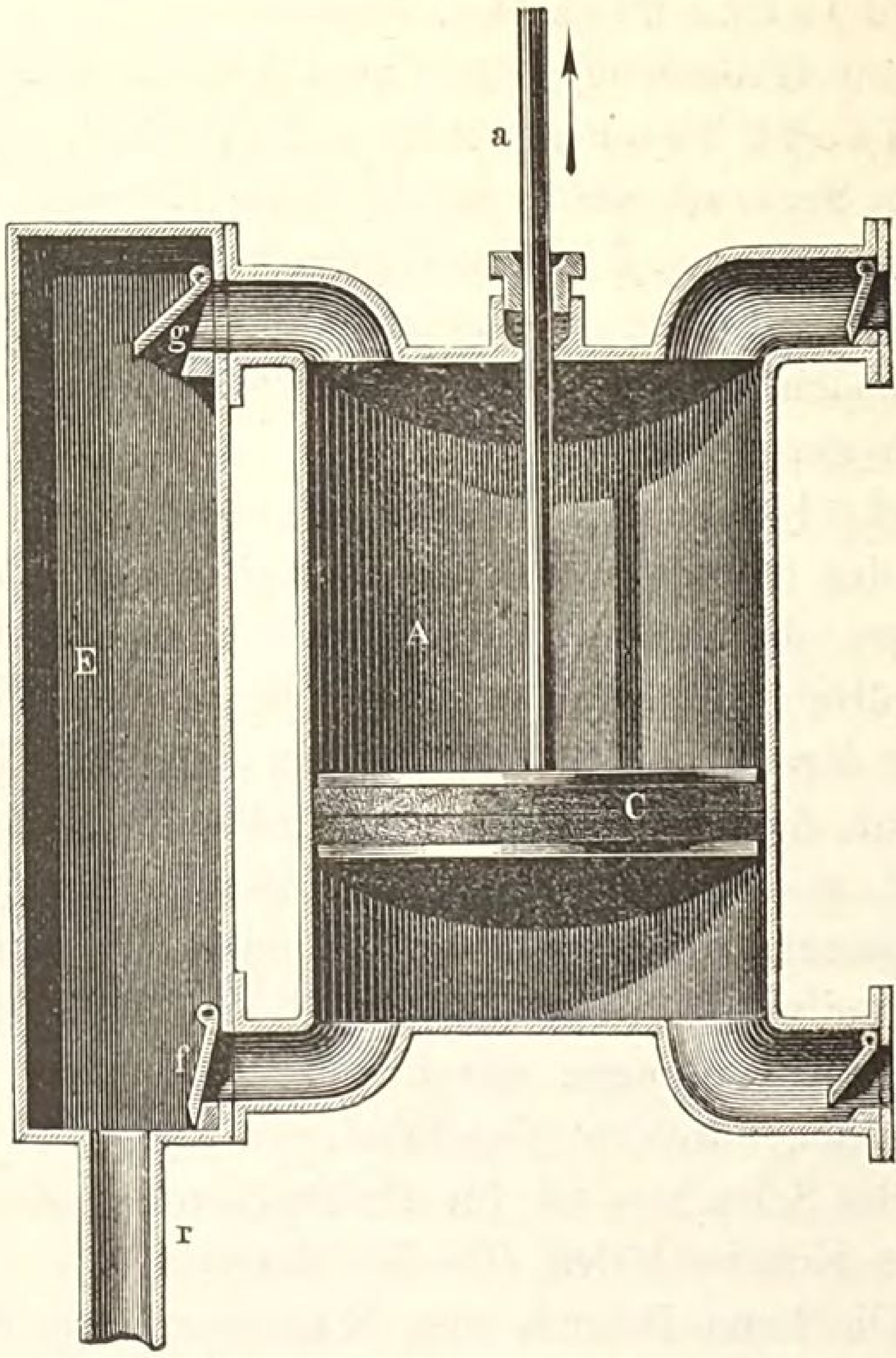
Die Höhe des Schachtes ist für Holzkohlenhochöfen durchschnittlich 30—40, für Kokshochöfen 40—50 Meter.

Gebläse. Die beim Betrieb zum Einpressen des Windes verwendeten Gebläse sind meistens Cylindergebläse. Ein stehendes doppeltwirkendes Cylindergebläse zeigt Abb. 26 *(Muspratt).* In dem gusseisernen Cylinder A wird der Kolben C an der Kolbenstange a durch Dampf- oder Wasserkraft in der geliederten Stopfbüchse auf und nieder bewegt. Beim Aufsteigen des Kolbens strömt durch Oeffnung des Einsaugeventils d und Schliessung des Ausströmventils f Luft in den untern Teil des Cylinders, während gleichzeitig durch Oeffnung des Ventils g und Schliessung von b Luft aus dem obern Teile in den Windsammelkasten E gepresst wird. Dieser wird durch r in die Düse geleitet. Beim Niedergange des Kolbens spielen die Ventile in umgekehrtem Sinne.

Erhitzung der Gebläseluft. Soll der Gebläsewind vorgewärmt, erhitzt werden, so benutzt man hiezu die Wärme der Gichtgase. Man unterscheidet bei den hiezu dienenden Apparaten Röhrenapparate und Kammer- oder Regenerativapparate. Bei den Röhrenapparaten (z. B. dem Wasseralfinger Ap-

parat) liegt in einem durch gusseiserne Platten in Etagen geteilten Raum, den die Gichtgase passieren, resp. in dem sie durch Luft-

Fig. 26.



zufuhr verbrannt werden, ein Röhrensystem, durch welches der zu erhitzende Wind geleitet wird. Die für höhere Temperaturen des Windes verwendeten Kammerapparate (z. B. von *Whitwell*, *Cowper*, *Macco*) sind nach *Siemens*' Regenerativprinzip (vgl. pag. 50) konstruiert. Die Gichtgase werden unter Luftzufuhr verbrannt und die Feuergase in eine mit feuerfesten Steinen gitterartig ausgesetzte oder durch feuerfeste Scheidewände in Abteilungen getrennte Kammer geleitet, um dann durch die Esse abzuziehen. Sind die Steine und Mauern der Kammer zum Glühen erhitzt, so lässt man die Gichtgase durch eine gleiche zweite Kammer treten, während durch die erste, erhitzte Kammer der zu erhitzende Wind in umgekehrter Richtung geleitet wird und dort die aufgespeicherte Wärme aufnimmt. Nach einiger Zeit wird wieder gewechselt u. s. f.

Röhrenapparate werden für Wind von einer Hitze bis 400°, höchstens 600° verwendet, die Regenerativapparate bringen

Temperaturen von 750—800° hervor. Die Verwendung erhitzten Gebläsewindes gestattet Ersparung an Brennmaterial, Steigerung der Produktion und regelmässigen Ofengang. Ausser der Winderhitzung sind zur Erhöhung der Temperatur gesteigerte Pressung und vermehrte Menge des Windes von Wichtigkeit.

Hochofenbetrieb. Soll ein Hochofen in Betrieb gesetzt werden, so wird er zunächst ausgetrocknet durch Anwärmen, dann ganz oder teilweise mit Brennstoff gefüllt und mit einer Marke, einem Kalksteinstücke, versehen, von da an aber mit regelmässig wechselnden Schichten von Beschickung und Brennstoff gefüllt. Ist die Marke bis zu den Formen heruntergesunken, so wird angeblasen, d. h. der natürliche Luftzug durch Gebläsewind ersetzt. Die Gichten sind anfänglich leichte und steigen erst allmählich auf das normale Verhältnis. Jetzt folgt der regelmässige Betrieb mit Aufgeben der Gichten, Abstich des Roheisens und Offenhalten des Schlackenflusses. Bei dem mehrmals des Tages (nach Abstellen des Gebläses) erfolgenden Abstechen des Roheisens fliesst dieses in ein aus Sand bereitetes Giessbett mit flachen Gräben oder in gusseiserne Formen, in denen das Eisen zu Gänzen (Masseln) erstarrt. — Bei Betriebsstörungen, z. B. Stillstand des Gebläses, dämmt man den Hochofen durch Verschluss aller Oeffnungen, um die Hitze zu erhalten. Muss der Ofen am Ende der Hüttenreise wegen Schadhaftigkeit ausser Betrieb gesetzt werden, so geschieht dies durch Ausblasen: die Gichten lässt man immer leichter, zuletzt leer niedergehen (unter Einwirkung des Gebläses). Eine Hüttenreise (Campagne) dauert in der Regel nicht unter 1—2, zuweilen sogar 20—25 Jahre.

Vorgänge im Hochofen. Nach *Scheerer's* Vorgang kann man im Hochofen 5 Zonen verschiedener chemischer Vorgänge unterscheiden, denen die niedergehenden Materialien und die aufsteigenden Gase unterliegen; die Zonen sind in Wirklichkeit selbstverständlich nicht scharf von einander getrennt. In der ersten, der Vorwärmzone, im obersten Teile des Schachtes, gelangt das Erz allmählich zum schwachen Glühen und werden die Vorbereitungen des Erzes fortgesetzt, die das Rösten (pag. 144) bezweckte; rohe Brennstoffe werden verkohlt. Dann folgt bis zum Kohlensack etwa die Reduktionszone; mit höher steigender Temperatur gibt bei lebhafter Rotglut der Kalkstein die Kohlensäure ab, das Brennmaterial wird fertig verkohlt und es tritt Reduktion des Eisenoxyds zu Eisen ein durch die Hochofengase. Es wirken besonders Kohlenoxyd, dann Wasserstoff,

Kohlenwasserstoffe und Cyan, die in geringeren Mengen vorhanden sind. Kohlenoxyd wird hiebei zu Kohlensäure oxydiert, diese aber durch die glühenden Kohlen wieder zu Kohlenoxyd reduziert u. s. w. Eisenoxyd wird zuerst zu Oxyduloxyd, dieses zu Eisenoxydul und dies zu Eisen reduziert. In der nun als dritte folgenden Kohlungszone, die etwa in der Rast (zwischen Kohlensack und Obergestell) liegt, findet durch Kohlenoxyd, Cyan, Cyankalium und Kohlenwasserstoffe die Kohlung des Eisens zu einer stahlartigen Legierung statt. In der Schmelzzone beginnen das stahlartige Eisen und die schlackengebenden Bestandteile zu schmelzen, das Eisen sättigt und übersättigt sich mit Kohlenstoff, den es zum Teil aus der festen Kohle aufnimmt. Dann findet auch teilweise Reduktion von Kieselsäure, Manganoxydul etc. statt, während die Sulfate und Phosphate schon früher reduziert werden. Diese Zone liegt im Obergestell; von hier gelangt das Roheisen in die Verbrennungszone, den kleinen Raum, wo die Kohlen vor dem Gebläse verbrennen. Das Eisen muss genügend von den Schlacken umhüllt sein, sonst würde es hier durch Wind und Kohlensäure oxydiert, d. h. entkohlt und verbrannt werden. Der Brennstoff wird zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbrannt; letztere wird immer wieder durch Kohle zu Kohlenoxyd reduziert. Der Wasserdampf, der mit dem Winde eingeführt wird, setzt sich mit den glühenden Kohlen zu Wasserstoff und Kohlenoxyd um. Der Stickstoff der Kohle giebt zur Bildung von Cyanalkalimetallen, kräftigen Reduktionsmitteln, Veranlassung. (Bei Verwendung unverkohlter, roher Brennstoffe entstehen auch Kohlenwasserstoffe.) Die höchste Temperatur des Ofens, die hier herrscht, wird von *Scheerer* auf 2650° berechnet (*Tunner* 2200°, *Aubel* 3000°). Die Temperatur an der Grenze zwischen Vorwärm- und Reduktionszone nahm man zu 400°, an der Grenze der Reduktionszone (im Kohlensack) zu 1000—1200°, am Ende der Kohlungszone zu 1600—1700°, an der Grenze zwischen Schmelz- und Verbrennungszone zu 1800 bis 2000° an; doch sollen diese Zahlen nur zu ungefährer Orientierung über die Steigerung der Temperatur dienen.

Gichtgase; Schlacken. Neben dem Roheisen entstehen im Hochofen Gichtgase und Schlacken. Die Gichtgase, die aus der Gicht entweichenden Gase, deren Zusammensetzung (vgl. pag. 32) sehr variiert, sind Gemenge von brennbaren Gasen (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff etc.) und unbrennbaren Gasen (Kohlensäure, Stickstoff etc.). Sie können zu Explosionen und infolge ihres Gehalts an Kohlenoxyd, Schwefel- und Arsenwasserstoff, Cyanverbindungen, Metalldämpfen zu Vergiftungen der Gichtarbeiter Anlass geben.

Die Ausnützung des Wärmeinhaltes der Gase zum Vorheizen des Windes ist schon erwähnt; die Gase werden auch zum Erhitzen der Dampfkessel, zum Trocknen von Brennmaterial, zum Puddeln des Eisens u. s. w. benutzt. — Die Schlacken sind Silicate von Thonerde und Kalk, oft mit Magnesia und Manganoxydul und bei gutem Gange des Ofens sehr geringen Mengen von Eisenoxydul oder Eisenoxyd. Sie stehen bezüglich des Silicierungsgrades meist zwischen Singulo- und Bisilicaten. Sie zeigen meist blasse Farben (Grün, Blau und Gelbbraun); dunkelbraune oder schwarze Schlacken sind eisenoxydulhaltig. Bei langsamer Abkühlung entstehen steinige Schlacken, zuweilen krystallinische Massen; auch ausgeschiedene Krystalle kommen vor. — (Gichtschwämme und Ofenbrüche bestehen hauptsächlich aus Zinkoxyd, auch Zinkstaub setzt sich in der Gasleitung ab. Das Ofenblei, aus den Erzen reduziertes Blei, sammelt sich unter dem Roheisen; es ist meist silberhaltig. — Siliciumhaltiger Graphit kommt als Garschaum bei Erzeugung von grauem Eisen und Spiegeleisen mit Schlacken und Eisen aus dem Ofen. — Eisensauen scheiden sich allmählich in und unter dem Bodenstein aus; sie enthalten Eisen, z. T. oxydiert, Blei u. s. w., auch Stickstoffcyantitan.)

Wärmeverbrauch. Ueber den Wärmeverbrauch des Hochofens mag uns eine durch *v. Jüptner* aufgestellte Hochofenbilanz orientieren. Auf 100 T. Roheisen wurden

	vergichtet		erzeugt
Erz	216,18	Roheisen	100,00
Kalkstein	22,77	Schlacke	56,40
Kohle	93,78	Gichtstaub	2,85
Wascheisen	5,23	Wascheisen	5,23.

(„Wascheisen“ ist aus der zerkleinerten Schlacke ausgewaschenes Eisen.)

Die mittlere Windtemperatur betrug 350°, die Temperatur der Gichtgase 127°. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Gichtgase war

CO^2	8,5 Vol. %	CH^4	0,8 Vol. %
O^2	0,4 —	H^2	7,1 —
CO	28,1 —	N^2	55,1 —

Die in den Hochofen eingeführte Wärme setzt sich zusammen aus

1) der durch den Wind eingeführten Wärme, zu berechnen aus der spezif. Wärme der Luft und des Wasserdampfes (und der Menge, Temperatur und dem Wassergehalt der Luft);

2) der durch die Gichtmaterialien (die aufgegebenen Erze, Zuschläge und den Brennstoff) eingeführten Wärme, zu berechnen aus deren spezif. Wärme;

3) der durch die chemischen Prozesse im Hochofen gebildeten Wärme. Bei der Verbrennung entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, daneben Kohlenwasserstoffe und Cyanverbindungen, deren Menge und Bildungswärme zur Berechnung zu bringen ist.

Der Verbrauch an Wärme setzt sich dagegen zusammen aus

1) den durch die chemischen Prozesse (Reduktion von Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxyduloxyd, Kieselsäure etc., ferner Zerlegung von Wasserdampf und Carbonaten) verbrauchten Wärmemengen, ebenfalls aus den Bildungswärmen zu berechnen;

2) dem Wärmeentgang durch Roheisen und Schlacken, aus der Schmelzwärme zu berechnen;

3) dem Wärmeentgang durch den Gichtstaub und

4) durch die Gichtgase, aus Temperatur und spez. Wärme derselben zu berechnen;

5) der zur Verdampfung des in der Beschickung enthaltenen Wasserdampfes verwendeten Menge, aus der Verdampfungswärme zu erhalten.

In dem Beispiele *v. Jüptner*'s berechnen sich nun folgende Wärmemengen für 100 metr. Ctr. = 10 Tonnen.

A. Produzierte Wärme.

	W.E.	%
Mit dem Winde in den Ofen eingeführt .	3 055 398,2 =	9,23
Durch die Gicht eingeführt	87 127,3 =	0,26
Im Ofen produziert	29 940 211,0 =	90,51
Summa:	33 082 736,5 =	100,00.

B. Verbrauchte Wärme.

Im Ofen zu chemischen Prozessen . . .	16,521 893,5 =	49,94.
„ „ zur Verdampfung des Wassers der Gichtung	2 545 978,8 =	7,69
„ „ zum Schmelzen von Roheisen und Schlacke	5 743 730,0 =	17,36
Wärmeverlust durch den Gichtstaub . . .	24 456,3 =	0,07
„ „ die Gichtgase . . .	1 799 230,3 =	5,43
„ durch Leitung und Strahlung (= Differenz!)	6 447 447,6 =	19,51
Summa:	33 082 737,5 =	100,00.

Giesserei. Etwa 1/5 des produzierten Roheisens wird zur Herstellung von Gusswaren verwendet, 4/5 werden auf schmiedbares Eisen verarbeitet. Verwendet wird zu Giessereizwecken graues Roheisen, weil dieses in Folge seiner Dünnflüssigkeit und wegen der vor dem Erstarren erfolgenden starken Ausdehnung die Formen gut ausfüllt. Zu Hartguss und schmiedbarem Guss wird halbiertes Roheisen verwendet. — Phosphorgehalt macht das Eisen

dünnflüssiger, für Kunstguss brauchbar; Schwefel wirkt umgekehrt. Siliciumgehalt ist vorteilhaft, Mangangehalt nachteilig.

Das Roheisen wird nur zum geringen Teile vom Hochofen aus direkt gegossen; gewöhnlich werden dort nur Gänze erzeugt (s. p. 149) und diese dann umgeschmolzen. Das Umschmelzen erfolgt im Tiegel und im Flammofen, gewöhnlich jedoch im Gebläseschachtofen und zwar in dem sog. Cupolofen. Letzterer hat einen aus feuerfesten Ziegeln erbauten Kernschacht, der von einem Mantel aus Blech oder Gusseisen umgeben ist; in den untern Teil münden die Düsen des Gebläses. Durch die obere Oeffnung wird das Roheisen abwechselnd mit dem Brennmaterial (Koks, Holzkohle, Anthracit) eingegeben; im untersten Teile, im Heerd, sammelt sich das geschmolzene Eisen und die geringe Menge erfolgter eisenhaltiger Schlacken an. Beim Umschmelzen werden ausser etwas Eisen auch Kohlenstoff, Silicium und Mangan partiell oxydiert, so dass ein an letzteren ärmeres Eisen erhalten wird; der Gewichtsverlust wird als Abbrand bezeichnet.

Die Formen, in denen das Eisen gegossen wird, bestehen aus Sand, Masse und Lehm oder (für Hartguss) aus Eisen. Für die Sandformen wird der Sand in nassem (grünem) Zustande und mit Kohlenstaub gemengt verwendet. Die Formen werden entweder im Sand der Hüttensohle hergestellt (Heerdguss), oder es wird der Sand in eiserne Rahmen gefüllt (Kastenguss). Zum Austritt der Luft aus den Formen beim Eingiessen des Metalls sind Kanäle, sog. Windpfeifen, angeordnet. Soll ein Gussstück Hohlräume enthalten, so wird ein Kern, meist aus Masse hergestellt, eingelegt. — Zu den Masseformen dient ein thonreicherer Sand (fetter S., Masse). Die Masse wird vor dem Gebrauche gebrannt, gepocht, gesiebt und in angefeuchtetem Zustande verwendet. Die Formen werden dann getrocknet. — Lehmformen benutzt man für grosse hohle Gussstücke und für Kerne. Der Lehm wird mit Wasser angerührt und mit Pferdemist, Kuhhaaren oder Häcksel gemischt.

Zu Hartguss werden, wie gesagt, eiserne Formen, sog. Schalen oder Coquillen, verwendet. Giesst man graues Roheisen in eiserne, die Wärme rasch ableitende Formen, so wird es abgeschreckt und geht in den äusseren Schichten in hartes, weisses Eisen über. (Vgl. pag. 132 ff.) Je nach dem gewünschten Grade der Abschreckung werden die Formen auch vorgewärmt oder gekühlt.

Nach dem Giessen folgt mechanische Bearbeitung (Entfernung der Giessnähte, Reinigung etc.). Gusswaren, die behufs Bearbeitung weicher

gemacht werden sollen, werden getempert (adouciert oder angelassen); man glüht sie anhaltend bei Luftabschluss und lässt sie dann langsam erkalten (vgl. pag. 134 ff.). Durch Entkohlung können Gusswaren in schmiedbaren Guss übergeführt werden, wie später besprochen werden soll; auch die Verstählung durch Einsatzhärtung soll dort erörtert werden.

Schmiedbares Eisen.

Allgemeines. Wie wir früher (pag. 138) gesehen haben, hat das schmiedbare Eisen geringeren Kohlenstoffgehalt, als das Roheisen, weniger als 2,3%, ist schmiedbar, streckbar und schweissbar, erweicht beim Erhitzen allmählich bis zum Schmelzen (wird teigig). Der Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeeisen besteht darin, dass Stahl 0,5% Kohlenstoff und darüber enthält, fest und härtbar (d. h. weich und hart zu erhalten) ist, während Schmiedeeisen weniger als 0,5% Kohlenstoff enthält, weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Stahl, dagegen nicht deutlich härtbar ist.

Dann wurde besprochen, dass das schmiedbare Eisen nach der Gewinnungsart in Schweisseisen und Flusseisen eingeteilt wird. Ersteres erfolgt in nichtflüssigem, teigartigem Zustand und ist infolge dessen schlackenhaltig; letzteres erfolgt in flüssigem Zustande und ist schlackenfrei. Diese beiden Sorten werden dann weiter unterschieden in Schweissstahl und Schweissschmiedeeisen, Flussstahl und Flussschmiedeeisen. Von diesen 4 Sorten entsprechen Schweiss- und Flussstahl dem früheren Stahl, Schweiss- und Flussschmiedeeisen dem frühern Schmiedeeisen. Zu Schweisseisen und Flusseisen treten (in der Tabelle pag. 139 nicht berücksichtigt) hinzu Cementstahl und schmiedbarer Guss als Nebensorten.

Hiezu ist bezüglich des Kohlenstoffgehaltes des schmiedbaren Eisens zunächst anzufügen, dass wegen des niedrigen Kohlenstoff- und Siliciumgehaltes Graphit nicht zur Ausscheidung kommt: wir haben nur Carbid- und Härtungskohle (vgl. pag. 137). Ausser im Kohlenstoffgehalt unterscheidet sich das schmiedbare Eisen vom Roheisen durch seine grössere Reinheit: es enthält meist unter 1%, höchstens bis 2% fremde Elemente.

Bezüglich des Einflusses des Kohlenstoffs und der fremden Elemente sei (nach *Kerl*) für Schmiedeeisen folgende Zusammenstellung gegeben: Reines Eisen lässt sich am leichtesten schmieden und schweissen; zunehmender Kohlenstoffgehalt erniedrigt die Schmied-

barkeit und Schweissbarkeit; bei 2,3% C hört die Schmiedbarkeit, bei über 1,2% die Schweissbarkeit auf, letztere noch früher bei Anwesenheit von P, Si, Mn etc. Schwefel ruft bei mehr als 1% im Flusseisen, bei mehr 0,04% im Schweisseisen Rotbruch [1]) hervor, durch Mangan zu mildern. Silicium beeinträchtigt, wenn nur in einigen Zehnteln vorhanden, die Schmiedbarkeit in der Hitze noch nicht, dagegen die Schweissbarkeit um so stärker, je kohlenstoffreicher das Eisen. Phosphor verringert, selbst in mehreren Zehntelprozenten anwesend, die Schmiedbarkeit in der Hitze nicht merklich, macht aber bei gewöhnlicher Temperatur das Eisen spröde (kaltbrüchig), während derselbe die Schweissbarkeit um so weniger beeinflusst, je kohlenstoffärmer das Eisen; häufig beträgt der Phosphorgehalt 0,05—0,1%. Mangan beeinträchtigt, selbst in mehreren Prozenten anwesend, die Schmiedbarkeit in höherer Temperatur nicht merklich, während ein höherer Gehalt, wie er im Flusseisen vorkommen kann, auf die Schweissbarkeit nachteilig einwirkt (über 0,3%). Kupfer (einige Zehntel) bewirkt, aber erst in grösserer Menge als Schwefel, Rotbruch, und zwar um so weniger, je kohlenstoffärmer das Eisen ist. Sauerstoff (Eisenoxydul) macht, mehr als 0,1%, das Eisen rothbrüchig, während dasselbe in Weissglühhitze gut schmiedbar zu sein pflegt und in der Kälte dehnbar ist; die Schweissbarkeit wird bei geringem Kohlenstoffgehalt in der Weissglühitze nicht wesentlich beeinträchtigt. Arsen vermindert Zähigkeit und Schweissbarkeit; ein geringer Nickelgehalt macht das Eisen weniger oxydabel, härter und zäher, besonders geeignet für Kesselbleche.

Bezüglich des Stahls ist Folgendes zu beachten: Schwefel veranlasst (über 0,15%) Rotbruch, bewirkt aber, dass der Stahl bei niedrigerer Temperatur schweisst. Phosphor macht den Stahl um so kaltbrüchiger, je höher derselbe gekohlt ist. Schon 0,002–0,003% verringern die Festigkeit eines kohlereichen Stahls; bei 0,06 ist der Stahl meist unbrauchbar. Silicium wirkt bei gleichen Mengen schädlicher auf die Festigkeit des Stahls, als auf die des Schmiedeeisens. Die Schweissbarkeit wird durch Silicium um so mehr verringert, je kohlenreicher der Stahl. Während nach *Eggertz* Schmiedeeisen bei 0,5% Kupfergehalt nur Spuren von Rotbruch zeigt, ist Stahl mit einem solchen Gehalt untauglich. Nach neueren Untersuchungen ist Kupfer, wie *Kerl* sagt, nicht so schlecht wie sein Ruf: Kupfer soll (bei Ab-

1) Rotbruch gestattet Verarbeitung in der Kälte, aber nicht in der Wärme, Kaltbruch umgekehrt; Faulbruch gestattet weder das eine, noch das andere.

wesenheit von Schwefel) selbst bei 1% beim Walzen keinen Rotbruch bewirken, während Kupfer und Arsen die Schweissbarkeit schädlich beeinflussen. Chrom (bis 1%) und Wolfram (bis 8%) erhöhen die Härte des Stahls; für Aluminium, Titan etc. ist es wahrscheinlich, dass nicht die geringen Mengen derselben, sondern das Umschmelzen die Qualität des Stahles verbessern, wobei sie allerdings zur Abscheidung schädlicher Stoffe beitragen können. (Nickelstahl ist neuerdings von *Riley* empfohlen). Mangan wirkt in mehrfacher Beziehung verbessernd bei der Stahldarstellung, und zwar besteht sein Haupteinfluss darin, dass es aus Stahl schädliche Bewegungen (S, Si etc., nicht P) aufnimmt, wegen seiner leichten Oxydierbarkeit beim Stahlfrischen den Prozess in die Länge zieht, so dass man fremde Stoffe abscheiden und den Prozess unterbrechen kann, wenn eine hinreichende Menge Kohlenstoff entfernt ist, dass dasselbe ferner dünnflüssige, wenig oxydierende Schlacken erzeugt, welche beim Frischen des Stahles in Heerden und Flammöfen den Kohlenstoff gegen Oxydation schützen. Auch scheint ein gewisser Mangangehalt im Stahl selbst dadurch günstiger zu wirken, dass derselbe freien Kohlenstoff (Graphit) bindet und dadurch den Stahl fester und schweissbarer macht.

Das Schmiedeeisen zeigt auf dem Bruche bei mehr oder weniger starkem Glanze weisse bis graue Farbe; die Textur ist ursprünglich körnig-krystallinisch, wird aber beim Ausschmieden, Auswalzen etc. mehr oder weniger leicht sehnig; besonders kohlenstoff- und phosphorarmes Eisen nimmt leicht das sehnige Gefüge an. Stahl zeigt bei nicht sehr starkem Glanze lichtgrauweisse Farbe und körnige Textur, und ist um so besser, je feiner und gleichartiger das Korn ist.

Schmiedeeisen ist fester als Roheisen, am festesten ist Stahl. Während Roheisen hart ist (weisses härter als graues), ist Schmiedeeisen weich; Roheisen ist spröde, Schmiedeeisen elastisch; Stahl ist spröde und elastisch, hart und weich. Stahl steht also bald dem einen, bald dem andern näher; diese Verschiebung seiner Eigenschaften verdankt er der Härtbarkeit.

Indem ich hierüber das pag. 134 ff. Gesagte und die Tabelle pag. 137 in Erinnerung bringe, sei zunächst bemerkt, dass die bei der Einteilung des schmiedbaren Eisens in Stahl und Schmiedeeisen angenommene Grenze der „deutlichen Härtbarkeit“ bei 0,5 % Kohlenstoffgehalt keine ganz scharfe ist. (Als bessere Abgrenzung hat man auch vorgeschlagen, Material mit einer Zerreissfestigkeit von 50 kg für 1 qmm und dar-

über als Stahl zu bezeichnen, solches von geringerer Festigkeit als Eisen.) Dann sei bezüglich der Härtung Folgendes erläutert:

Diejenige Härte, welche das schmiedbare Eisen bei normaler Abkühlung des gegossenen oder in Rotglut bearbeiteten Eisens erlangt, ist die sogenannte Naturhärte. Kühlt man härtbares Eisen (Stahl) nach Erhitzung auf Rotglut in gut wärmeleitenden Flüssigkeiten rasch ab, so wird die Härte bedeutend erhöht, und diese jetzt erlangte Härte pflegt man als Glashärte zu bezeichnen. Der Stahl wird hiebei aber sehr spröde; diese Sprödigkeit wird wieder vermindert, wenn man ihn längere Zeit auf Temperaturen erwärmt, die niedriger als die zur Härtung erforderlichen sind, wenn man ihn anlässt; die nun gegebene Härte ist die Anlasshärte.

Das Erhitzen des weichen Stahls bis zur Rotbraun- oder Kirschrotglühhitze geschieht in offenem Feuer oder in glühendem Sande, in Glühöfen, Kapseln etc. gleichmässig und rasch, dass nicht zu viel Glühspahn sich bilde. Die Ablöschflüssigkeit, in die der erhitzte Gegenstand eingetaucht wird, ist gewöhnlich Wasser; je kälter dasselbe, desto härter der Stahl. Durch Zusatz von Salzen etc. wird die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers erhöht. Geringere Härtegrade geben fettige Substanzen (Oel, Talg etc.), welche die Wärme schlechter leiten. Die Wahl des Mittels ist von der gewünschten Härte, bezw. der beabsichtigten Verwendung abhängig. — Die Damaszenerklingen sollen in der Art gehärtet werden, dass man sie glühend an ein Rad bindet, das schnell gedreht wird.

Das Anlassen des Stahls erfolgt in offenem Feuer oder auf Eisenplatten oder in Metallegierungen. Letztere sind gewöhnlich Zinnbleilegierungen, die je nach ihrer Zusammensetzung verschiedenen Schmelzpunkt zeigen, z. B.:

4 T. Zinn,	7 T. Blei	. . .	Schmp. 220°
4 „ „	8 „ „	. . .	„ 228 „
4 „ „	$8^1/_2$ „ „	. . .	„ 232 „
4 „ „	14 „ „	. . .	„ 254 „
4 „ „	19 „ „	. . .	„ 265 „
4 „ „	48 „ „	. . .	„ 281 „
4 „ „	100 „ „	. . .	„ 292 „ .

Dann folgt kochendes Leinöl mit 316° und schmelzendes Blei mit 334°. (Bei noch höherer Temperatur nimmt der Stahl wieder die Naturhärte an.) Je stärker der Stahl hier erhitzt wird, desto weicher wird er. Man erkennt die von der Qualität des Stahls abhängige und durch die Art seiner Verwendung bedingte Temperatur, bis zu der der Stahl erhitzt werden muss, an den beim Erhitzen auftretenden Anlauffarben, welche in folgender Reihenfolge auftreten:

220° blassgelb für chirurgische Instrumente.
240° strohgelb für Rasiermesser, Federmesser, Grabstichel, Zieheisen.
250° braun für Scheeren, härtere Meissel.
265° braunrot für Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser.
275° purpurrot für Tischmesser.
285° hellblau für Klingen, Uhrfedern.
295° kornblumenblau für feine Sägen, Bohrer, Dolche.
315° graublau für Hand- und Stichsägen.
330° grau.

Gegenstände, bei denen es auf Härte ankommt, lässt man demnach nur gelb anlaufen; ist mehr Zähigkeit und Elastizität erforderlich, blau. Nach Eintritt der Anlauffarbe wird der Gegenstand durch Eintauchen in Wasser abgekühlt.

Die Naturhärte des schmiedbaren, auch kohlenstoffärmeren Eisens kann auch durch Bearbeitung in kaltem Zustande erhöht werden; durch Glühen erlangt das Eisen dann seine Naturhärte wieder.

Die Veränderungen des Kohlenstoffs bei diesen Wandlungen dürften aus dem früher Gesagten hervorgehen.

Darstellung des Schweisseisens. Hier sei zunächst daran erinnert, dass das Schweisseisen nicht in geschmolzenem Zustande erfolgt, sich vielmehr bei seiner Darstellung aus der flüssigen Schlacke in Form weicher, zu Klumpen (Luppen) zusammenschweissender Körner abscheidet. Diese Klumpen schliessen Schlacke ein, die mechanisch durch Hämmern, Zängen etc. entfernt werden muss, soweit es eben geht: Schweisseisen bleibt immer etwas schlackenhaltig.

Von Darstellungsmethoden sind zu unterscheiden 1. die direkte Darstellung aus Erzen (Rennarbeit) und 2. die Darstellung aus Roheisen (Frischerei); letztere zerfällt wieder in a. Heerdfrischen und b. Flammofenfrischen (Puddeln).

1. Rennarbeit. Das älteste Verfahren der Eisengewinnung, das Rennen (gleich Rinnen- oder Flüssigmachen), war die unmittelbare Herstellung von Schweisseisen aus Erzen. Reine, reiche Eisensteine wurden mittelst Holzkohle reduziert im Heerde (Rennheerd), oder in kleinen Schachtöfen (Stücköfen, Wolfsöfen). Der erhaltene Klumpen (das Stück, der Deul, die Luppe) wurde durch Hämmern von Schlacke befreit und ausgeschmiedet. Die Methode ist nur wenig mehr im Gebrauch, höchstens vereinzelt in entlegenen Gegenden ausgeübt, weil bei bedeutendem Brennstoffverbrauch und grossem Eisenverlust durch Verschlackung nur geringe Betriebsausdehnung möglich ist. Doch hat sie durch Entwickelung der Stücköfen zu Hochöfen zur jetzt üblichen Roheisendarstellung geführt.

Die scheinbare Einfachheit der direkten Schweisseisenerzeugung

hat auch zur Ausbildung neuerer Verfahren geführt, von denen der Siemensprozess angeführt werden soll. *Siemens* schmilzt das passend beschickte Erz in einem rotierenden Puddelofen mit Regenerativfeuerung mit Zuschlägen zusammen und fügt dann Steinkohle hinzu, wobei sich sehr reines Eisen reduziert, während die Unreinigkeiten in der Schlacke bleiben. Das entweichende Kohlenoxyd unterhält durch Verbrennung bei Luftzutritt die erforderte hohe Temperatur. Beim Rotieren des Ofens vereinigen sich, wenn der grösste Teil der Schlacke abgestochen ist, die Eisenteilchen zu Luppen, die gezängt und ausgereckt werden. (Nicht zu verwechseln mit diesem Prozesse ist der *Siemens*'sche Landoreprozess, bei welchem flüssiges Roheisen durch Eisenerze entkohlt und reduziert wird, und der *Siemens-Martin*prozess, bei welchem zu einem Roheisenbad Eisen- und Stahlabfälle mit oder ohne Erze zugegeben werden; s. später!)

2. Frischerei. Mit der Rennarbeit sind, wie erwähnt, grosse Eisenverluste (durch Verschlackung) verbunden; man kann nämlich kohlearmes, schmiedbares Eisen direkt aus Erzen nur erhalten, wenn die Reduktion nicht völlig zu Ende geführt wird, so dass ein grosser Teil des Eisens der Erze in den Schlacken bleibt; sonst würde Roheisen sich bilden. Weit ökonomischer ist deshalb, zuerst im Hochofen Roheisen darzustellen und dieses dann zu entkohlen. Die Entkohlung erfolgt durch das Frischen, d. h. durch Oxydation des Kohlenstoffs. Wird Roheisen im Heerde mit Holzkohlen oder im Flammofen eingeschmolzen und wirkt nun Luft (Gebläse- oder Zugluft) ein, so wird ein Teil des Eisens, ferner Silicium, Mangan und dann durch die entstandene eisenoxyduloxydhaltige Schlacke Kohlenstoff oxydiert, und man erhält Klumpen von schmiedbarem, kohleärmerem Eisen, je nach der Menge des zurückgehaltenen Kohlenstoffs Schweissschmiedeeisen oder Schweissstahl. Bei Stahldarstellung ist auf möglichst gleichmässige Entkohlung zu achten; hiebei wirkt ein Mangangehalt des verwendeten Schweisseisens vorteilhaft (vgl. pag. 156). Je reicher an Silicium und Mangan das Eisen ist, desto langsamer, je ärmer hieran, desto schneller verläuft der Prozess. Man nennt den beschleunigten Verlauf Gargang, den verzögerten Rohgang, und spricht von garfrischendem Roheisen (graues Roheisen, Spiegeleisen) und rohfrischendem Roheisen (manganarmes Weisseisen, blumiges und luckiges Floss). Phosphor wird beim Heerdfrischen hauptsächlich gegen Ende des Prozesses abgeschieden, wenn eine basische eisenreiche Schlacke entstanden ist, beim Puddeln sowohl in der Rohschlacke als durch Saigerung nach der Entkohlung. Schwefel

wird um so vollständiger entfernt, je länger der Prozess dauert, beim Heerdfrischen besser, als beim Puddeln, auch vollständiger bei manganhaltigem Roheisen.

a. Heerdfrischen. Beim Heerdfrischen werden, je nachdem das Roheisen, seiner Zusammensetzung entsprechend, gar nicht oder im Heerde selbst oder durch einen besonderen Prozess vorbereitet wird, verschiedene Hauptarten unterschieden als Ein-, Zwei- oder Dreimalschmelzerei. Bei der Einmalschmelzerei werden weisse, garschmelzige, manganhaltige Roheisensorten unter Zugabe von Zuschlägen vor dem Gebläse niedergeschmolzen, wobei sich Mangan und Kohlenstoff oxydieren und zwar letzterer soweit, dass sofort nach dem Einschmelzen ein etwas kohlereiches Frischeisen entsteht, das bei dem mit dem Ausschmieden verbundenen Schweissprozess durch weitere Kohlenstoffabgabe in ein ausgezeichnetes Frischeisen übergeht. Bei der Zweimalschmelzerei (Wallonen- und Lancashireschmiede) wird rohschmelzigeres, reineres, eventuell gefeintes, schwefel- und phosphorarmes, manganhaltiges Eisen mit garenden Zuschlägen eingeschmolzen (Roheinschmelzen), wobei weniger der Kohlenstoff, als Schwefel, Phosphor, Silicium, Mangan und Eisen oxydiert werden; es folgt daher ein Aufbrechen der Massen und nochmaliges Gareinschmelzen zur Entfernung des Kohlenstoffs. Bei der Dreimalschmelzerei (der deutschen Frischschmiede) wird graues, rohschmelziges Roheisen verwendet. Die Roheisenstücke (Gänze) werden beim Gänzeschmelzen mit Gar- oder Rohschlacke im Heerde eingeschmolzen, dann folgt nach dem Abstechen der Rohschlacke das Roheinschmelzen und das Gareinschmelzen.

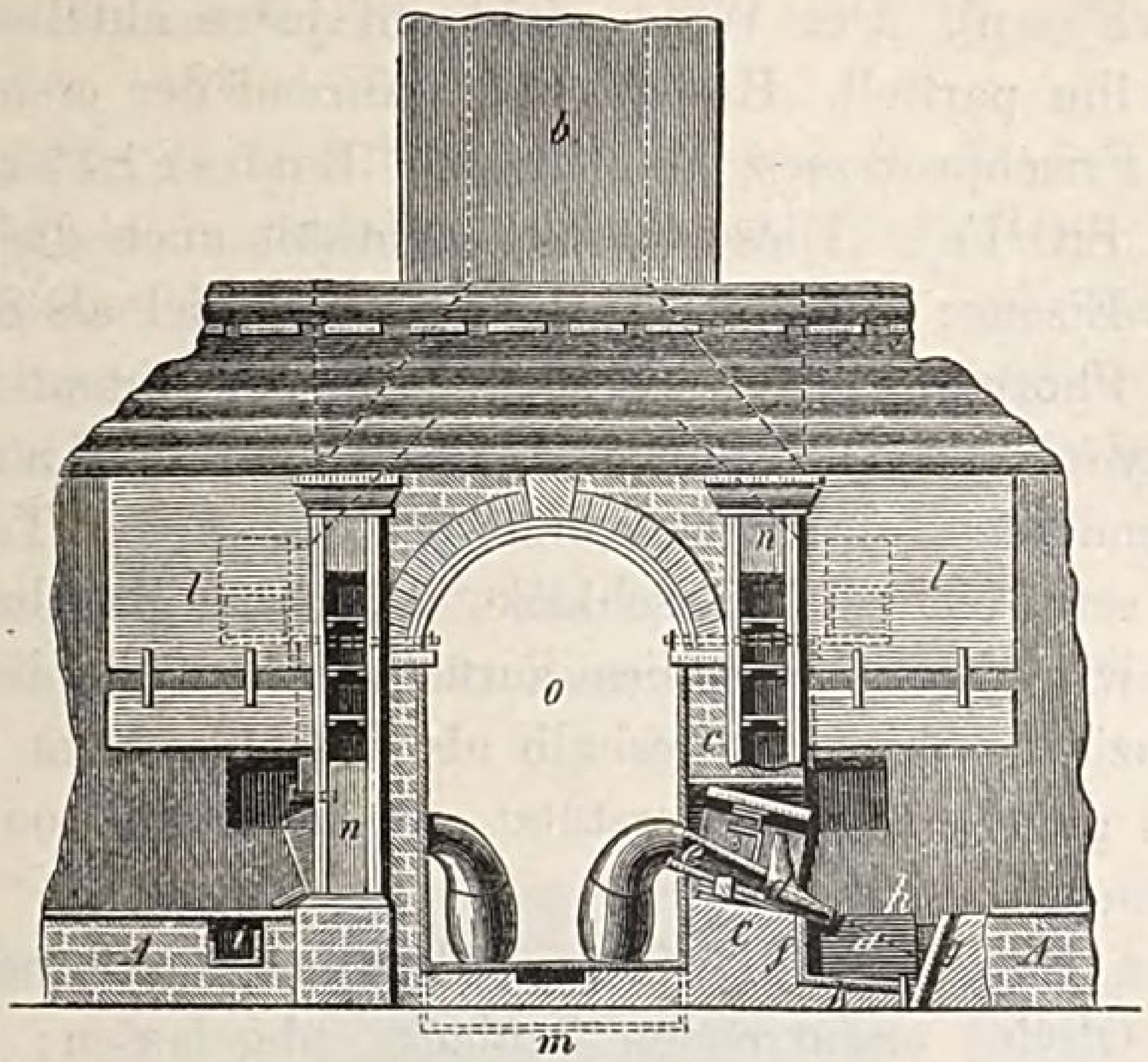
Bei Stahldarstellung umfasst bei Verwendung grauen Eisens der Prozess die beiden ersten Perioden, bei Anwendung gefeinten oder ähnlichen Eisens nur die zweite Periode.

Das Frischeisen (Luppe, Dachel, Deul) wird durch Hämmern gezängt (von der Schlacke befreit), zu Masseln geschlagen und in Schirbel geteilt. Diese werden in Frischheerd oder in Schweissfeuern (Heerden) oder Schweissöfen (Flammöfen) heiss gemacht und ausgeschmiedet.

Näher sei hier nur die deutsche Frischschmiede besprochen. Der deutsche Frischherd ist in Fig. 27 *(Muspratt)* abgebildet. Er ist ein aus Gusseisenplatten (Frischzacken) gebildeter, von Mauerwerk A umgebener Kasten (Feuergrube) unter einer Esse b. Aus der Brandmauer c ragt die kupferne Form d (mit oder ohne Wasser-

kühlung) mit 13—14° Neigung (Stechen) in die Feuergrube. Die Düse e, etwas in der Form zurückliegend, ist mittelst Lederschlauchs

Fig. 27.



beweglich gemacht, um sie mehr oder weniger neigen zu können. Der Zacken f (auf dem die Form liegt) ist der Formzacken, der gegenüber liegende Zacken g der Gichtzacken, hinten liegt der Hinter- oder Aschenzacken h. Vorn ist der Kasten durch den Schlackenzacken oder durch Gestübbe (Kohlenklein und Lehm) geschlossen, in dem ein Stichloch (Schlacken- oder Lachtloch) freigelassen ist. (Zuweilen besteht die Grube ganz aus Kohlenlösche; Löschfeuerschmiede.) Unter der Bodenplatte oder dem Frischfeuerboden k befindet sich eine Oeffnung, das Tümpelloch, in dem Luft oder Wasser zirkuliert. l = Klappen zum Schutze des Arbeiters vor der Hitze, m = Wassertrog, n = Säulen der Esse, o = Durchgang zum Gebläse. — Die Frischfeuer werden mit Holzkohle geheizt.

Die Arbeit zerfällt in das Einschmelzen des Roheisens, die Umwandlung des eingeschmolzenen Eisens in Frischeisen und das Ausschweissen und Schmieden der Luppen.

Zum Einschmelzen (Gänzeschmelzen) lässt man die als Oxydationszuschlag erforderliche Menge Garschlacke von der vorigen Arbeit im Heerde, belegt den Boden mit kleinen Kohlen und trägt etwa die Hälfte des einzuschmelzenden Roheisens (50—60 kg) als Brucheisen ein, vor die Form in die Nähe des Gichtzackens; die andere Hälfte, aus Gänzen bestehend, schiebt man vom Gichtzacken

aus vor die Mitte der Form quer über die erste Hälfte. Dann werden Kohlen aufgeschüttet und wird das Gebläse angelassen. Die Gänze werden nun, in dem Masse, als sie vorn abschmelzen, nachgeschoben (n a c h g e f a h r e n). Der Wind wirkt auf jeden abfallenden Tropfen und entkohlt ihn partiell. Hiebei (und während der ersten Hälfte des eigentlichen Frischprozesses) bildet sich R o h s c h l a c k e: Ferrosingulosilicat, SiO^4Fe^2. Diese Schlacke enthält auch die fremden Bestandteile des Eisens: Mangan als Oxydul, Schwefel als Schwefelsäure, Phosphor als Phorphorsäure. (Diese Rohschlacke nimmt später immer mehr Eisenoxydul oder Oxyduloxyd auf und geht in G a r s c h l a c k e über. Während die Rohschlacke erst bei sehr hoher Temperatur reduziert wird, setzt sich die Garschlacke schon bei Rotglut mit Kohleeisen um: es wird das Singulosilicat zurückgebildet und das Oxyduloxyd zu Eisen reduziert. Wird sie deshalb als Zuschlag beim Einschmelzen des Roheisens gegeben, so unterstützt sie die Oxydation des Kohlenstoffs im Eisen.)

Nach dem Einschmelzen wird ein Teil der dünnflüssigen, krystallinisch (nach Olivin) erstarrenden Schlacke abgelassen; das auf dem Boden befindliche, teilweise schon gefrischte Eisen ist weiss geworden und so zum Frischen vorbereitet. Dieses teigige Eisen wird nun, nach Entfernung der Kohlen, d u r c h g e b r o c h e n, d. h. mit der Brechstange in Stücke zerteilt, die zum Gebläse auf die frisch eingefüllten Kohlen emporgebracht und wieder niedergeschmolzen werden. Das Eisen wird so beim R o h f r i s c h e n bis zu S t a h l entkohlt. Der Stahlklumpen wird a u f g e b r o c h e n, d. h. wieder emporgehoben und von neuem niedergeschmolzen. Bei diesem G a r f r i s c h e n werden Zuschläge von Garschlacke, Hammerschlag etc. gegeben, um die Entkohlung zu S c h m i e d e e i s e n zu befördern. Die jetzt wieder gebildete Garschlacke wird abgestochen, um bei der nächsten Arbeit verwendet zu werden, das teigige Eisen zusammengedrückt, der Klumpen (D a c h e l, D e u l) aus dem Feuer gehoben und unter den Hammer gebracht, um ihn von Schlacke (S c h w a l) zu befreien (g e z ä n g t). — Der Verlust an Eisen beträgt ca. 25 %.

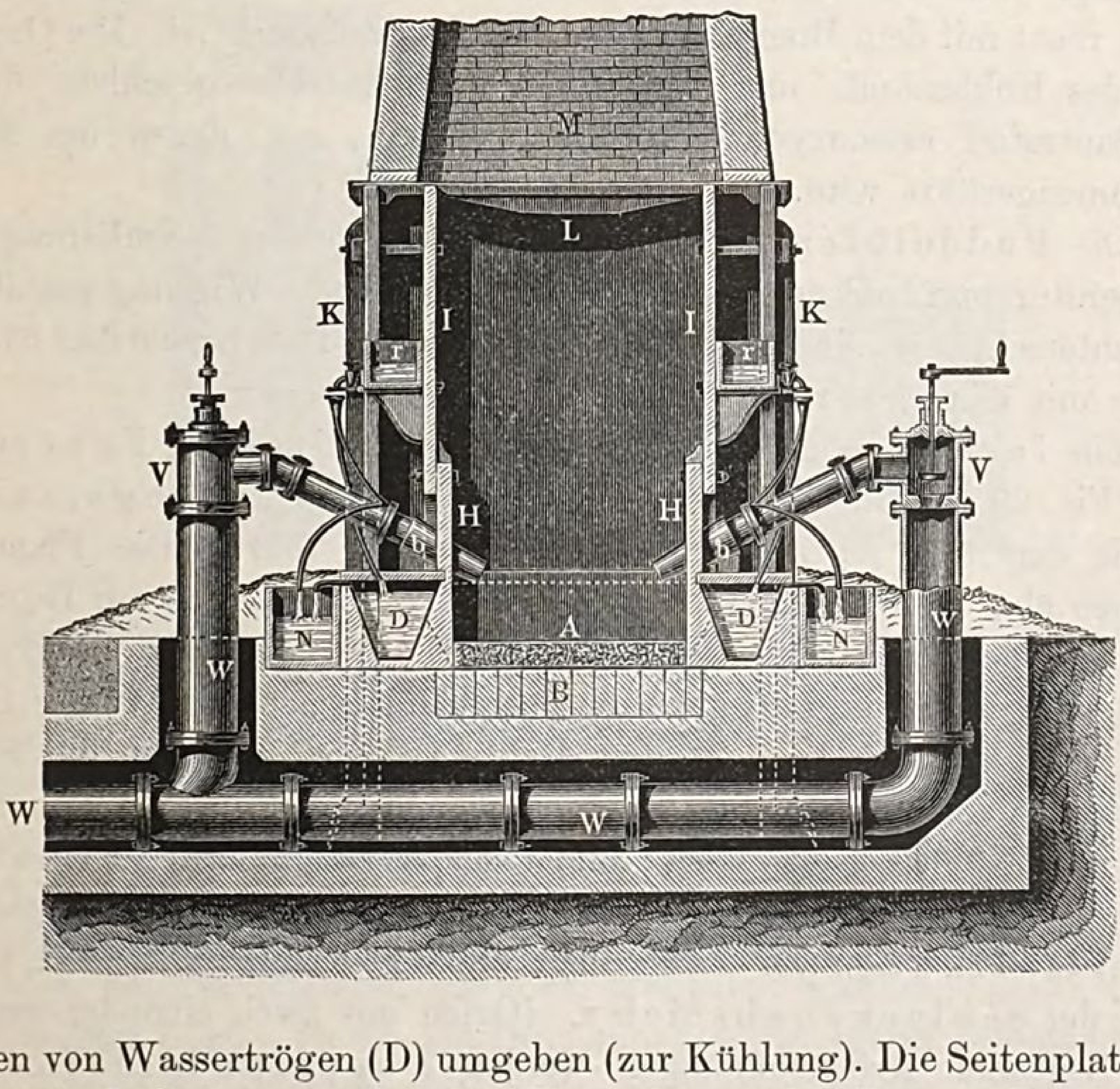
b. F l a m m o f e n f r i s c h e n (P u d d e l n). Während das Heerdfrischen früher die wichtigste Art der Herstellung von schmiedbarem Eisen war, wurde es wegen des grossen Verbrauches an immer schwerer zu beschaffender Holzkohle allmählich durch den von *Cort* 1784 erfundenen Puddelprozess verdrängt, der aber jetzt wieder gegen die Flusseisenerzeugung immer mehr zurücktritt. Beim Puddelprozess wird Roheisen auf dem Heerde eines Flammofens eingeschmolzen und nur

die Verbrennungsgase kommen mit dem schmelzenden Metall in Berührung; es lässt sich also an Stelle der Holzkohle roher Brennstoff, Steinkohle verwenden. Es gestattet die Puddlerei grössere Produktion, liefert aber schlackenreicheres Eisen, das sorgfältige Nacharbeiten erfordert.

Zum Puddeln (to puddle = rühren) wird Roheisen mit oxydierenden Zuschlägen verwendet. Die Beschaffenheit des Roheisens übt ähnlichen Einfluss auf den Gang des Prozesses aus, wie beim Heerdfrischen. Graues Roheisen wird vielfach vorher gefeint, d. h. durch Umschmelzen bei viel Wind von fremdartigen Bestandteilen befreit (der Vorbereitung beim Heerdfrischen entsprechend).

Der hiezu benützte Heerd, das Feineisenfeuer, ist in Fig. 28 *(Muspratt)* abgebildet. Der aus Eisenplatten gebildete Heerd A ist an 3

Fig. 28.



Seiten von Wassertrögen (D) umgeben (zur Kühlung). Die Seitenplatten H haben je 3 Oeffnungen für die Wasserformen b, die aus Trog r mit Wasser gespeist werden. In der in der Abbildung nicht sichtbaren Vorderplatte befindet sich eine Stichöffnung zum Ablassen des Eisens. N sind Wassertröge zum Kühlen des Gezähes. Die Esse M ruht auf

Trägern L und Platten I, welche den Heerd einschliessen und an den Säulen K befestigt sind. V = Windstellung, W = Windleitungsrohr, B = feuerfeste Steine, darüber Sand oder Schlacke. Vor dem Heerde liegt die Arbeitsplatte mit dem Formbett und einer Querstange zur Unterstützung der Brechstange.

Der Heerd wird mit Koks beschickt, dann werden die Eisengänze eingesetzt. Etwa $^1/_4$ Stunde nach dem Einsetzen schmilzt das Eisen tropfenweise vor den Formen nieder und sammelt sich unter den Schlacken. Die Schlacken enthalten oxydiertes Eisen, das entkohlend wirkt. Sind die Schlacken sehr flüssig und in Hellrotglut, setzen sie sich nicht mehr an die Brechstangen an, so wird in das Formbett abgestochen; die so erhaltene Eisenplatte wird nach dem Abkühlen mit Wasser in Stücke zerschlagen.

Beim Puddeln selbst finden wesentlich die gleichen chemischen Vorgänge statt wie beim Heerdfrischen; nur ist zu beachten, dass das Eisen nicht mit dem Brennmaterial selber in Berührung ist. Die Oxydation des Kohlenstoffs und der fremden Bestandteile geschieht durch den Sauerstoff eisenoxydreicher Schlacken etc., mit denen das Eisen zusammengerührt wird.

Die Puddelöfen sind Flammöfen, die genaue Regulierung der Temperatur und bald oxydierende, bald reduzierende Wirkung gestatten. Zu unterscheiden sind feststehende und Drehpuddelöfen, solche mit direkter und solche mit Gasfeuerung.

Ein feststehender Puddelofen mit direkter Feuerung ist in Fig. 29 und 30 *(Muspratt)* abgebildet. Der Feuerungsraum A enthält den Rost a, zu dem das Schürloch b führt. Die Flammen schlagen über die Feuerbrücke c in den Heerd B. Auf der Bodenplatte g desselben ruht das Leg- oder Heerdeisen h; die Bodenplatte wird durch die Luft gekühlt, das Heerdeisen durch Wasser (oder Luft). Das Wasser tritt in dem Rohre iw von unten in die Höhe, zirkuliert in einem Kanale des Heerdeisens und fliesst durch wk in einen Trog zum Kühlen des Gezähes; bildet sich Wasserdampf, so entweicht er durch Rohr l. Zum Heerd führt die durch Thüre n verschliessbare Arbeitsöffnung; vor dieser liegt die Arbeitsplatte und unter dieser der Schlackenabstich v. (Oefen mit zwei, einander gegenüber liegenden Arbeitsöffnungen werden Doppelpuddelöfen genannt.) Der Heerdraum steht durch den Fuchs C mit der Esse D in Verbindung. Die Esse ist durch gusseiserne Säulen o gestützt und hat Einschnitte r zur Schwächung des Gemäuers. Die Deckplatte p der Esse dient (vermittelst der Zugstange q) zum Oeffnen und Schliessen

der Essenmündung. s ist eine Schlackenplatte mit Rinne, durch welche (und durch f) Schlacke abfliessen kann.

Fig. 29.

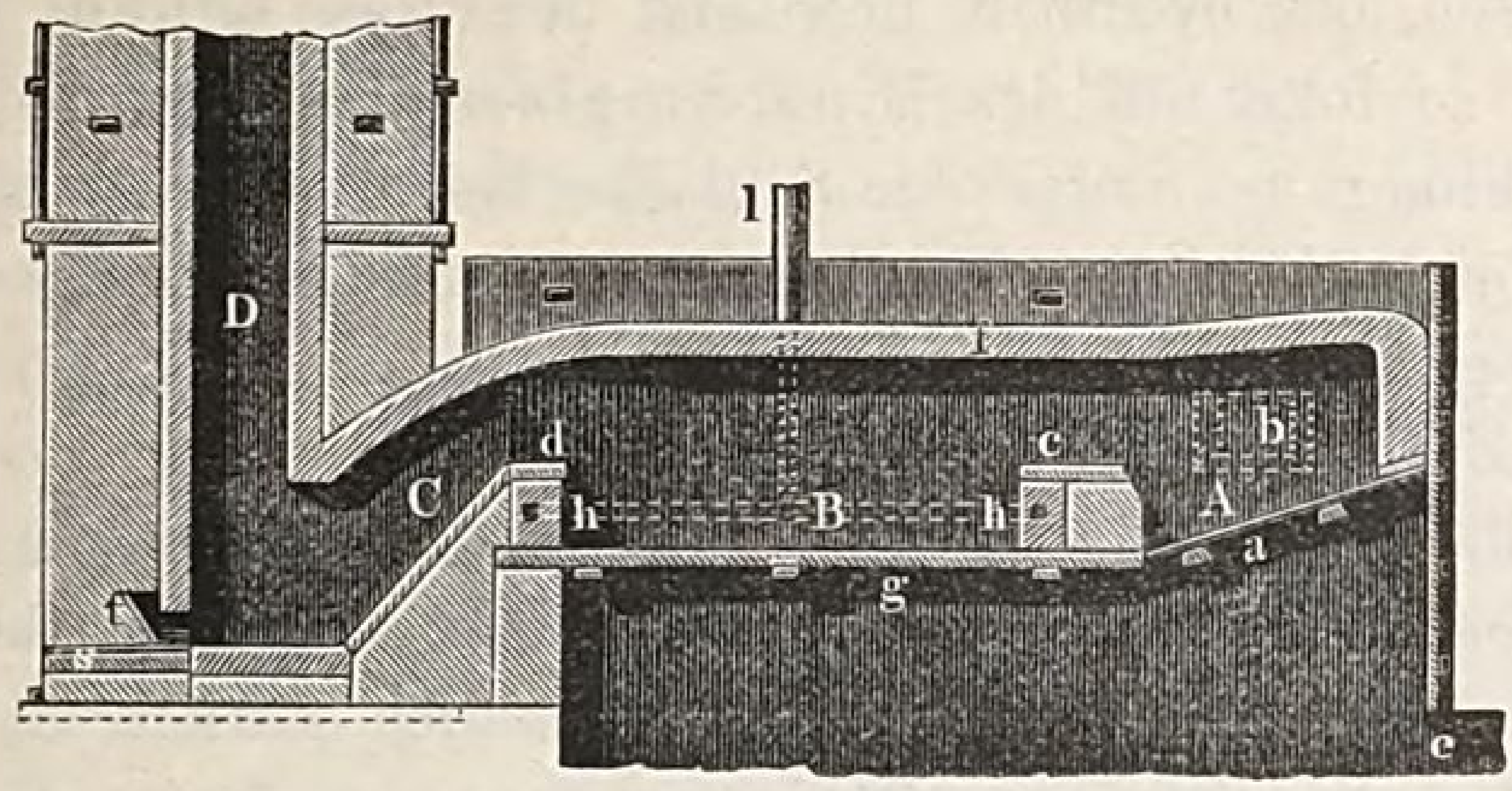
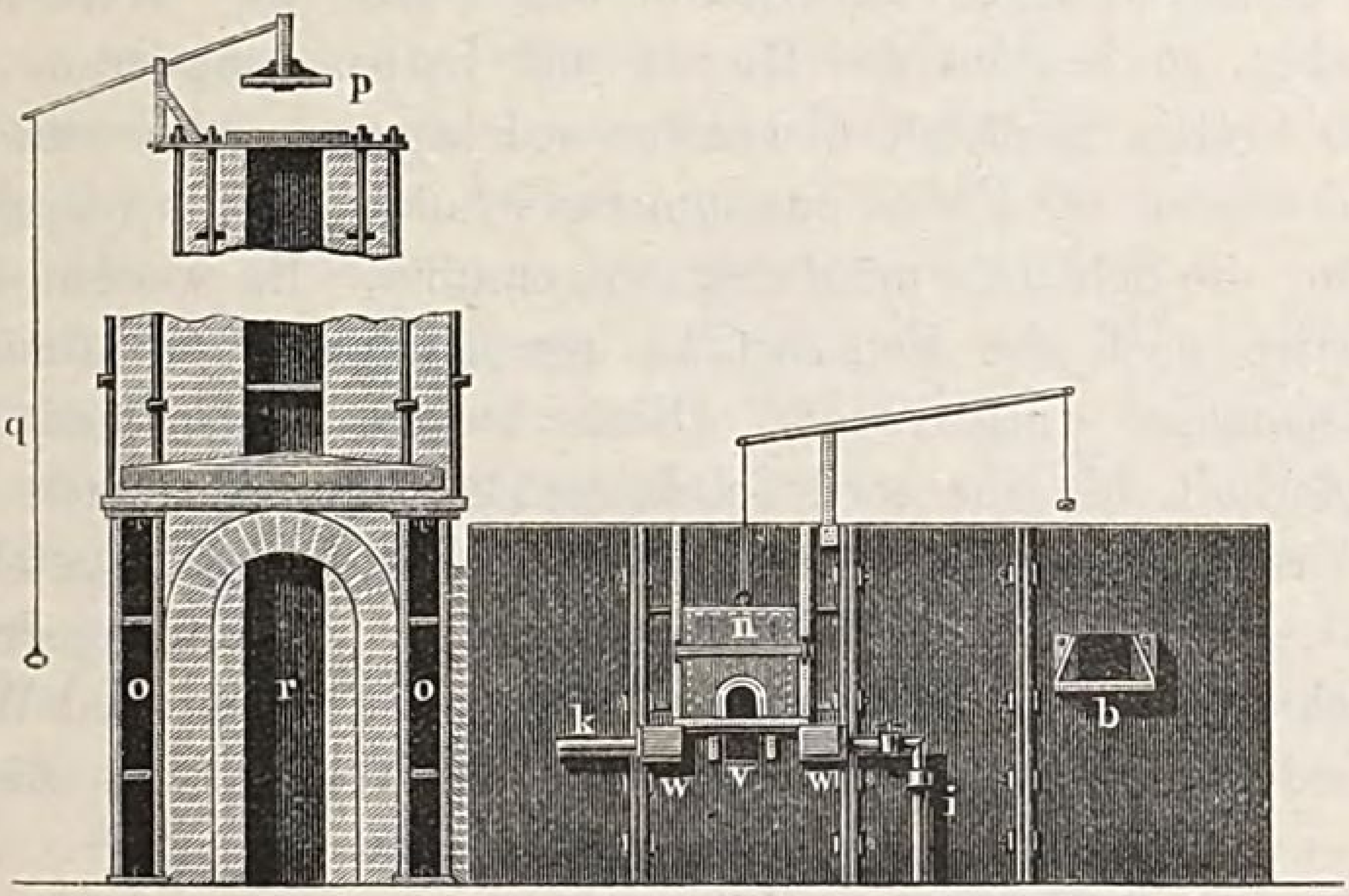


Fig. 30.



Zur Erleichterung des Rührens hat man auch mechanische Rührvorrichtungen eingeführt und unterscheidet dann das Maschinenpuddeln vom Handpuddeln; später hat man den Heerd drehbar gemacht (Drehpuddeln). Bei den Drehöfen haben wir Cylinder- und Telleröfen zu unterscheiden. Bei ersteren besteht der Heerd aus einem um die horizontale Achse in Rotation versetzbaren, mit einem Futter aus Roteisenstein und Hammerschlag ausgekleideten, liegenden Cylinder, bei den letzteren aus einer drehbaren Scheibe (Teller), häufig in geneigter Lage. Durch die Drehung, bez. das hiebei erfolgende Zurückrutschen der Beschickung wird das sonst erforderliche Rühren ersetzt.

Betrachten wir nun die Arbeitsweise beim feststehenden Puddelofen. Der Heerd ist mit Schlacken ausgekleidet und auf dieses Schlackenbett wird nach dem Anheizen eine Lage von Garschlacken etc. (25%

und mehr der Beschickung), dann 200—250 kg Roheisen (für einfache Oefen) eingesetzt. Die Arbeitsthür wird verschlossen, die Fugen verstrichen, und nun wird bei starkem Wind eingeschmolzen. Ist das Eisen, das eventuell gewendet (aufgestochen) wird, eingeschmolzen, so folgt auf das Einschmelzen das eigentliche Puddeln zur Entkohlung der unter der Schlacke befindlichen gereinigten Roheisens. Unter Mässigung der Temperatur werden die Eisenmassen mit hakenförmig gebogenen Stangen (Rührhaken, Kratzen) fortwährend gerührt. Es kommen Eisenteile an die Oberfläche, die sich zu Oxyduloxyd oxydieren, und durch dieses, sowie die oxydierenden Schlacken wird die Entkohlung eingeleitet. Den Rührfurchen folgen blaue Kohlenoxydflämmchen. Die Reaktion wird allmählich stärker; die Eisenmasse steigt infolge der Kohlenoxydbildung höher, gerät ins Kochen, und es fliesst Schlacke durch Arbeitsthür und Fuchs ab. Wird die Masse wieder ruhig, so beginnt das Garen und Luppenmachen. Es wird die Masse kräftig gerüttelt (durchgeschlagen) und, wenn sie dickflüssig geworden, am Fuchs zusammengeschoben, damit hier bei hoher Temperatur die Schlacke möglichst ausschmilzt. Es werden dann einzelne Partien nach der Feuerbrücke geschafft und so allmählich die ganze Eisenmasse umgesetzt. Dieses Durchschlagen und Umsetzen wird wiederholt, bis eine stark schweissende, kompakte Masse von hellleuchtender Farbe sich gebildet hat; sie wird in Luppen geteilt (Luppenmachen) und diese nochmals umgesetzt, zusammengedrückt und in der Schlackenmasse umgewandt (Luppendrücken und Wenden). Dann wird die Luppe ausgehoben und auf Wagen zum Zängen gefahren. — Der Eisenabgang beträgt 5—15%.

Zängen, Formgebung. Die Luppen werden, wie gesagt, zur Zängemaschine gefahren. Sie bestehen nämlich aus Eisenteilchen mit eingelagerter Schlacke. Durch Druck können die Eisenteilchen zusammengeschweisst und die zwischenliegende Schlacke herausgepresst werden; diese Arbeit ist das Zängen. Hiezu dienen Dampfhämmer, Stirnhämmer oder Quetschmaschinen. Während die Hämmer stossweise arbeiten, reinigen die Quetschmaschinen durch kräftiges und stufenweises Zusammendrücken. Die gezängten Luppen werden in einem Luppenstreckwalzwerk mit spitzbogigen Oeffnungen (Kalibern) von abnehmender Grösse mehrmals durchgeführt; diese Stäbe werden dann unter Schlichtwalzen zu Rohschienen ausgewalzt.

Behufs weiterer Verarbeitung der Rohschienen auf Handelsprodukte (Stabeisen, Blech, Draht, Röhren etc.) werden die Roh-

schienen in der Regel noch zur Qualitätserhöhung in Stäbe zerbrochen, diese zu Packeten zusammengebunden und so geschweisst, wobei die Form des zu fertigenden Gegenstandes sowohl, als auch die erforderliche Qualität des Eisens in den einzelnen Teilen derselben in Betracht kommt. Für Eisenbahnschienen z. B. lässt man den obern Teil des Packets aus hartem Eisen oder Stahl, den untern aus sehnigem Eisen, den mittlern aus gewöhnlichen Rohschienen bestehen. Die noch schweisswarmen Stücke werden dann unter Hämmern oder Walzen mit den entsprechenden Oeffnungen (Kalibern) für Rundeisen, Flacheisen etc. in die Handelsware (Stabeisen, Blech) verwandelt. Auch hydraulische Hämmer (Presshämmer) dienen zur Formgebung. Eisendraht wird gezogen, Röhren werden durch Walzen, Ziehen oder Pressen hergestellt; eine äusserst wichtige Entdeckung bildet das *Mannesmann*'sche Walzverfahren zur Herstellung nahtloser Röhren.

(Röhren wurden früher entweder gegossen (Gusseisen, Stahl etc.); oder es wurde das fertige Blech zur Röhre zusammengebogen (Schmiedeeisen). Ersteres Verfahren lieferte leicht fehlerhafte Röhren; bei dem zweiten Verfahren erhielt man Röhren mit Schweissnaht. Gas- und Wasserröhren wurden über einen Dorn gewalzt und dabei Formgebung und Schweissung in einem vollzogen. Nahtlose Röhren konnten bisher nur durch Bohrung aus massiven Stücken oder durch Auswalzen gelochter Blöcke (angewendet z. B. für messingene Kesselröhren hergestellt) werden.

Bei dem *Mannesmann*'schen Verfahren zum Walzen ohne Dorn wird durch ungeheuer rasch drehende Walzen gewissermassen die Oberfläche des Eisenstückes fortgeschleudert, während der Kern vermöge seiner Trägheit nicht folgen kann; es wird, wie *Reuleaux* sich ausdrückte, dem Eisensücke „das Fell über die Ohren gezogen." Damit nun das Fell nicht zu Bändern zerreisse, muss es sich bei der Entstehung zwischen den Walzen drehen, die deshalb schräg gestellt sind. Die frühern Röhren bestanden aus geraden, im Ring parallel neben einander liegenden Metallfasern; bei den neuen Röhren bilden die Fasern lauter parallele, um die Höhlung verlaufende Spiralen, was grössere Festigkeit derselben bedingt.)

Darstellung des Flusseisens. Während Schweisseisen schlackenhaltig erfolgt und erst durch das Zängen etc. von der Schlacke möglichst befreit werden muss, wird das Flusseisen, weil in flüssigem Zustande erfolgend und sich so von den Schlacken leicht scheidend, schlackenfrei erhalten. Flusseisen ist also gleichmässiger, hat grössere absolute Festigkeit und Zähigkeit und zeigt gegen Abnützung grösseren

Widerstand, als das aus zusammengeschweissten Lamellen bestehende Schweisseisen. Enthält Flusseisen Mangan und Silicium über eine gewisse Grenze, so nimmt die Zähigkeit bei Zunahme der Festigkeit ab. (Da in kohlearmem Schweisseisen Mangan und Silicium nicht vorkommt, so muss bei gleichem Kohlenstoffgehalt Schweisseisen zäher als Flusseisen sein). Vergleicht man Flusseisen und Schweisseisen weiter, so zeigt sich Flusseisen empfindlicher gegen schroffen Temperaturwechsel, lässt sich weniger gut schweissen, besonders bei hohem Kohlenstoffgehalt. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt ist es nicht so gut schmiedbar, wie Schweisseisen. Es nimmt in flüssigem Zustande Gase auf, die es beim Erstarren wieder entlässt, wodurch poröse Güsse entstehen. (Ueber die Mittel zum Dichten der Güsse s. sp.)

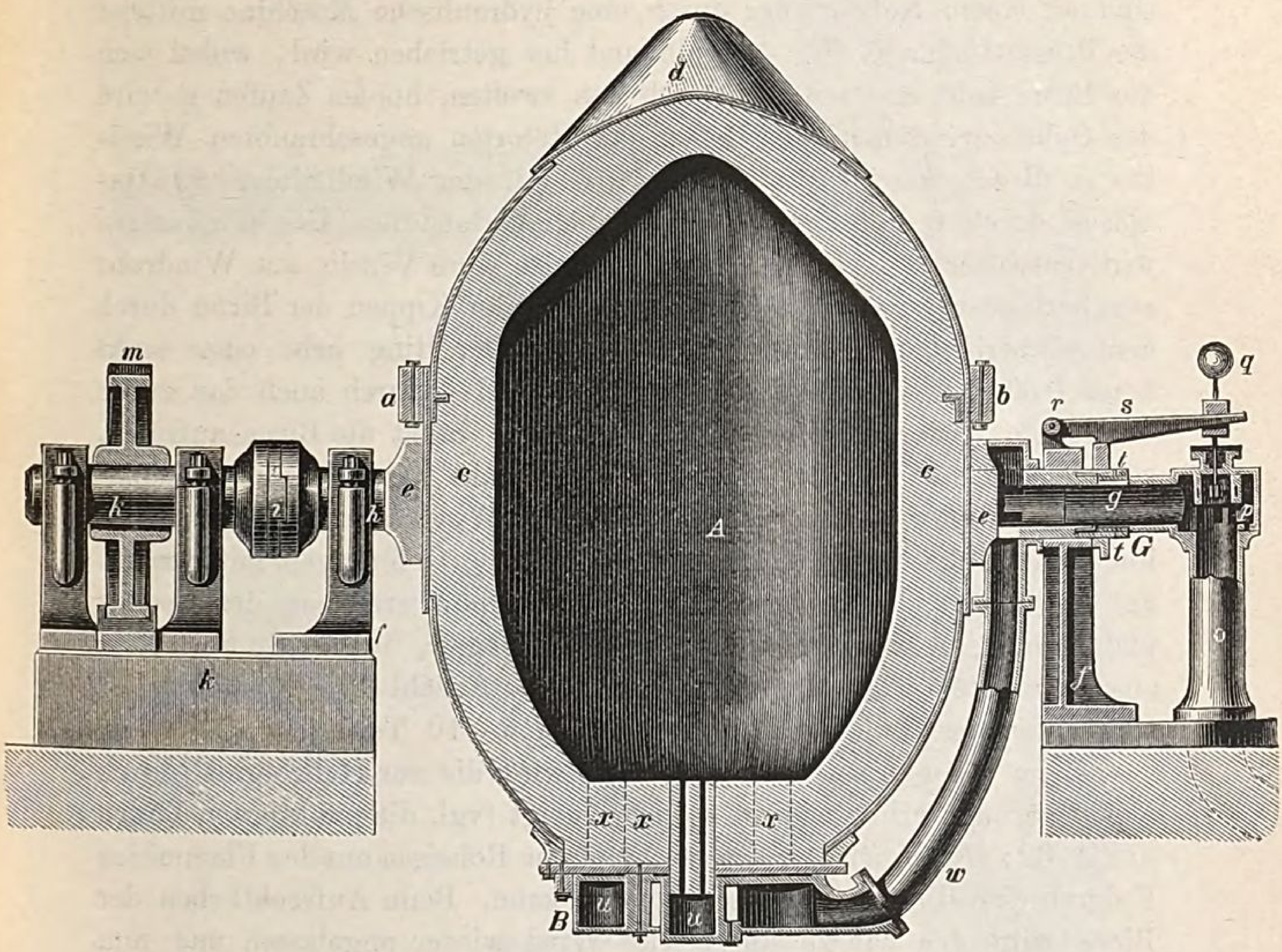
Die Flusseisenprozesse ermöglichen es, sehr grosse Mengen von Roheisen auf einmal in schmiedbares Eisen überzuführen, und dürften, wie angegeben, den Puddelprozess allmählich verdrängen. Die Flusseisenerzeugung umfasst das Windfrischen (den *Bessemer*prozess), die Flammofenstahldarstellung (den *Siemens-Martin*prozess) und die Tiegelgussstahldarstellung.

1. Windfrischerei. Bei der 1856 von *Bessemer* erfundenen Windfrischerei wird in einem geeigneten Apparate (dem Converter, der Birne) durch geschmolzenes Roheisen Gebläseluft gepresst und so die Oxydation des Kohlenstoffs, das Frischen, bewirkt. Die zum Flüssighalten des Eisens erforderliche Temperatur von 1800—2000° wird durch die Verbrennung des Siliciums, Mangans und Eisens, weniger des Kohlenstoffs geliefert (Silicium liefert pro kg 7830, Eisen zu Oxydul verbrannt 1352, Mangan etwas mehr Wärmeeinheiten). Die Oxydation des Kohlenstoffs (und der fremden Elemente) erfolgt hauptsächlich durch das oxydierte Eisen. Beim ursprünglichen *Bessemer*prozess, dem sog. sauren Verfahren, ist die Birne mit saurem, kieselsäurereichem Futter versehen; hier findet Abscheidung von Schwefel und besonders von Phosphor aus dem Eisen nur sehr unvollständig statt; der hohe Kieselsäuregehalt der Schlacke verhindert die Aufnahme der durch Oxydation entstehenden Phosphorsäure, und diese wird immer wieder reduziert. Wo daher Entphosphorung des Eisens bewirkt werden soll, wird nach basischem Verfahren, dem *Thomas*prozess mit basischer Ausfütterung der Birne gearbeitet. Wir wollen beide Prozesse getrennt besprechen.

a) *Bessemer*prozess, saurer Prozess. Hier ist zu unterscheiden zwischen englischem, deutschem und schwedischem Prozess: der englische arbeitet mit siliciumreichem Roheisen bei niederer An-

fangstemperatur, der deutsche mit siliciumärmerem Eisen und höherer Anfangstemperatur, der schwedische mit noch siliciumärmerem Eisen

Fig. 31.



und hoher Anfangstemperatur. Bei den beiden ersten Prozessen wird unreineres Eisen soweit geblasen (überblasen), dass sich etwas Sauerstoff im kohlenstofffreien Metall (gebunden) befindet; dann wird zur Entfernung des Sauerstoffs und zur Einführung des erforderten Kohlenstoffs Spiegeleisen oder Ferromangan zugesetzt (Rückkohlung); beim schwedischen direkten Prozess wird reines Roheisen nur bis zum gewünschten Kohlenstoffgehalt entkohlt (Entkohlung).

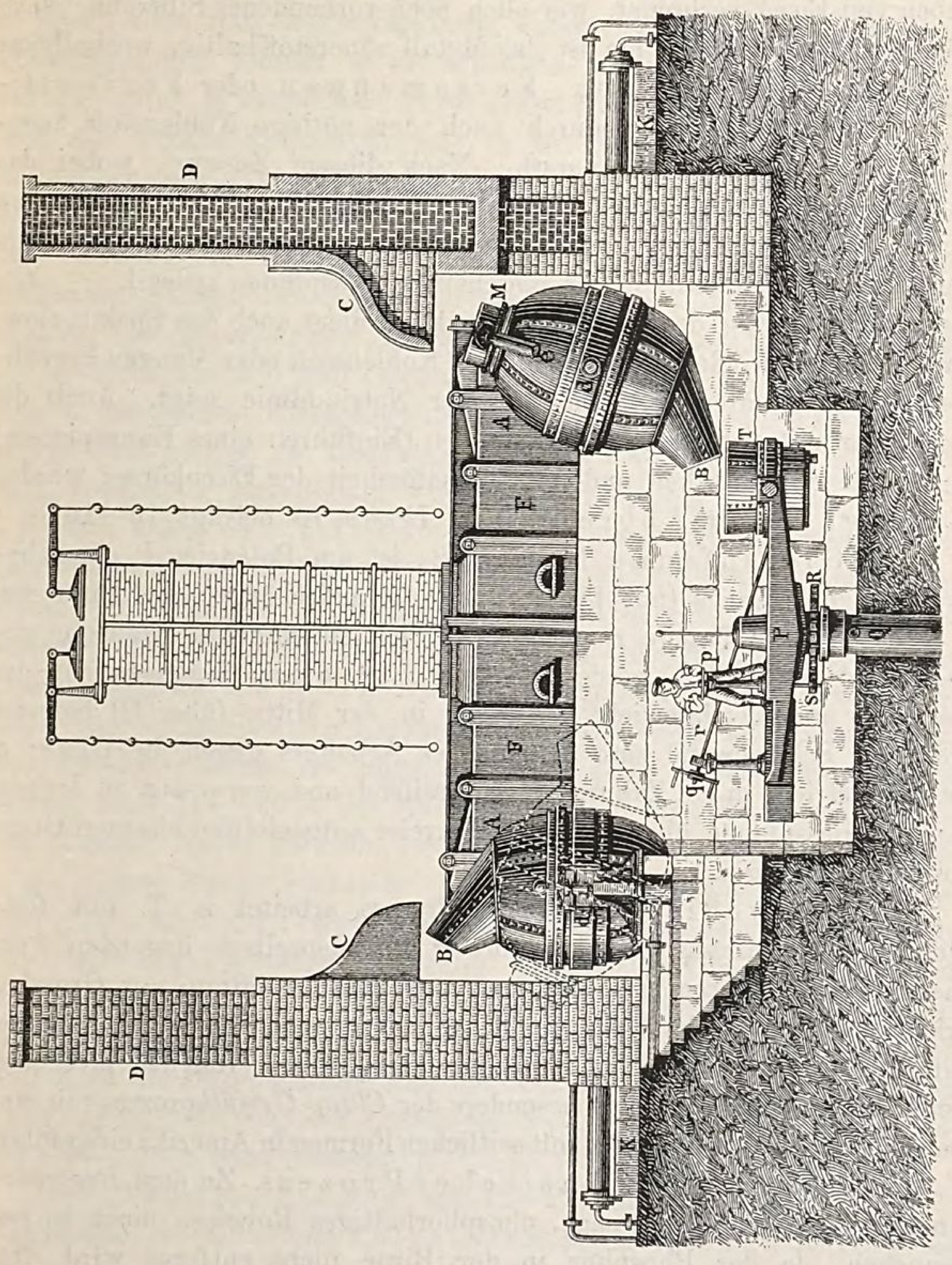
Betrachten wir zunächst den englischen Prozess näher. Das Roheisen wird entweder direkt dem Hochofen entnommen oder häufiger in Cupolöfen (oder Flammöfen) umgeschmolzen und flüssig in die Birne (Fig. 31; *Muspratt*) geleitet. Der Converter oder die Birne selbst ist ein birnförmiger Apparat A aus Eisenblech, innen mit Sand (Ganister etc.) ausgefüttert. Der bei a b abnehmbare Hals ist

mit feuerfesten Steinen ausgefüttert. e ist ein eiserner Ring, an dem zwei auf Ständern f ruhende Zapfen g und h angesetzt sind. Zapfen h ist durch Muffe i mit Welle k verkuppelt, auf welcher das in eine horizontale Zahnstange eingreifende Zahnrad m sitzt. (Die Zahnstange sitzt an einem Kolben, der durch eine hydraulische Maschine mittelst der Presscylinder K, Fig. 32, hin und her getrieben wird, wobei sich die Birne hebt und senkt.) Durch den zweiten, hohlen Zapfen g wird der Gebläsewind dem am Boden der Retorten angeschraubten Windkasten B zugeführt; g steht durch o mit der Windleitung des Gebläses, durch w mit dem Windkasten in Verbindung. Der Windzutritt wird entweder von einem Arbeiter mittelst eines Ventils am Windrohr reguliert oder reguliert sich selbstthätig beim Kippen der Birne durch den exzentrischen Ring t auf Zapfen g. Der Ring hebt oder senkt beim Drehen des Zapfens den Hebel rs und dadurch auch das durch Gewicht q niedergehaltene Ventil in Rohr o. Steht die Birne aufrecht, so strömt der Wind voll ein, wird sie gesenkt, so wird die Windzufuhr mehr oder weniger abgestellt. Der Windkasten hat sieben cylindrische Abteilungen u, die durch seitliche Oeffnungen mit dem in der Mitte liegenden Windsammelraum kommunizieren; in der Bodenplatte und im Boden befinden sich Oeffnungen, in denen Formen x aus gebranntem Thon sitzen, deren jede eine Anzahl 10—20 mm weiter Oeffnungen besitzt. — Die Birnen fassen 5—10 Tonnen.

Beim Beginne des *Bessemerns* wird die zur Hellrotglut (durch Koksfeuerung) erhitzte Birne soweit geneigt (vgl. die punktierten Linien in Fig. 32; *Muspratt*), dass das geschmolzene Roheisen aus den Flammöfen F durch eine Rinne eingelassen werden kann. Beim Aufrechtheben der Birne wird der nahezu abgestellte Wind wieder angelassen und nun beginnt die Feinperiode, 4—6 Minuten dauernd. Es oxydieren sich unter Temperaturerhöhung und Schlackenbildung Silicium, Mangan und Eisen; der Graphit geht in gebundenen Kohlenstoff über, ohne in grösserer Menge zu verbrennen. Man beurteilt die Dauer nach den Erscheinungen an Flamme, Rauch und Funken, die aus dem Halse austreten. In dieser ersten Periode ist die kurze, rötlichgelbe Flamme schwach leuchtend; bei dünnem Rauche findet Auswerfen von ziemlich viel rauchenden und strahlenden Funken verbrennenden Eisens statt. Das Hervortreten einer bläulichweissen, immer mehr leuchtenden, die Form eines spitzen Kegels annehmenden starken Flamme, eines beginnenden gurgelnden Geräusches und Abnahme der Funken kündet die zweite Periode, Koch- oder Stahlbildungsperiode, an, in der unter Erhöhung der Temperatur (infolge Verbrennung von Si-

licium) reichliche Entwickelung von Kohlenoxyd stattfindet. Die Flamme wird blendend weiss und länger, das Gurgeln geht in Getöse über und

Fig. 32.



aus dem Hals der Birne werden feurige Schlackenmassen und Eisenkörner ausgeworfen. Gegen Ende der 6—8 Min. dauernden Periode entsteigt dem Halse dicker brauner Rauch, hauptsächlich von verflüchtigtem Mangan herrührend. Die Flamme wird schwächer und

durchsichtiger, die Menge des braunen Rauches nimmt noch zu, ohne dass sich noch Funken zeigen. Die dritte, Frisch- oder Garperiode, beginnt, in der während weniger Minuten der Rest an Kohlenstoff neben viel Eisen verbrennt, wie auch noch vorhandenes Silicium. Nach dem Aufhören der Flamme ist das Metall sauerstoffhaltig, weshalb zur Reduktion Spiegeleisen, Ferromangan oder Ferrosilicium zugesetzt wird, wodurch auch der nöthige Kohlenstoff zugeführt wird (Rückkohlung). Nach diesem Zusatze, wobei das Bad unter Entwicklung einer lebhaften Flamme kurze Zeit ins Kochen gerät, wird umgekippt, behufs Mischung noch etwas geblasen und dann der Birneninhalt in die angeheizte Giesspfanne geleert. — Zur sichern Erkennung des Endes der Reaktion dient auch das Spektroskop, das ein Verschwinden der grünen, von Kohlenstoff oder Mangan herrührenden Linien unter Zurücklassung der Natriumlinie zeigt. Auch die Farbe der mittelst der Spiessproben (Einführen eines Eisenspiesses) entnommenen Schlacken und die Beschaffenheit der Eisenkörner werden beigezogen. — Der Abbrand beim *Bessemern* beträgt 10—16%.

Die Giesspfanne T, Fig. 32, ist am Balancier P eines hydraulischen Krahnes (mit Presscylinder Q) aufgehängt; sie kann von q aus durch die Stange r und ein seitlich angebrachtes Getriebe geneigt und umgestürzt werden. Unter q ist durch Gegengewicht der Balancier im Gleichgewicht gehalten; in der Mitte (über Q) befindet sich eine Scheidewand zum Schutze des Arbeiters gegen die Hitze; S ist ein Getriebe in ein Zahnrad R eingreifend und von p aus zu drehen, um die Giesspfanne über die im Halbkreise aufgestellten eisernen Gussformen zu bringen.

Der schwedische direkte Prozess arbeitet z. T. mit feststehenden Apparaten mit kreisförmig um denselben liegenden Formen. — Die besprochenen *Bessemer*methoden gestatten nur Grossbetrieb; man hat deshalb für die Kleinbessemerei einige kleine, billigere Apparate (für ½—3 Tonnen) eingeführt; von den Methoden der Kleinbessemerei hat sich besonders der *Clapp-Griffith*prozess mit stehendem, unbeweglichem Ofen mit seitlichen Formen in Amerika eingeführt.

b) *Thomas*prozess, basischer Prozess. Zu dem *Bessemer*prozess ist, wie schon gesagt, phosphorhaltiges Roheisen nicht zu gebrauchen, da der Phosphor in der Birne nicht entfernt wird. Da Deutschland nun viel phosphorsäurehaltige Erze liefert (Rasenerz und Minette; sie bilden die Hälfte der ganzen Förderung), war es gerade für uns von der höchsten Wichtigkeit, die Windfrischung mit der Entphosphorung verbinden zu können, was *Thomas* (1877) gelang. Um

nach dem gewöhnlichen *Bessemer*prozess brauchbares, entphosphortes Eisen erzeugen zu können, war Entphosphorung des Roheisens vor dem Einbringen in die Birne erforderlich: *Krupp* reinigte durch Feinen in einem Ofen mit eisenoxydreichem Futter und mit eisenoxydhaltigen Zuschlägen und schloss so die schädliche freie Kieselsäure aus; *Bell* reinigte durch geschmolzene Oxyde (Eisenschlacken). Erst *Thomas* gelang die direkte Entphosphorung in der Birne selbst durch den basischen Prozess. Der Grund, weshalb beim gewöhnlichen Verfahren der Phosphor nicht entfernt wird, ist, dass der hohe Kieselsäuregehalt der Schlacke die Aufnahme der durch Oxydation beim Blasen entstehenden Phosphorsäure verhindert, diese also immer wieder unter Bildung von Phosphoreisen reduziert wird: *Thomas* fütterte die Birne mit Dolomit aus und gab Zuschläge von Kalkstein, wodurch das beim Blasen entstehende Eisenphosphat durch Umsetzung in Kalkphosphat übergeführt und so der Reduktion entzogen wird. Durch „Nachblasen" nach vollendeter Entkohlung wird so der Phosphor entfernt.

Zum Füttern der Birne beim Thomasieren verwendet man gebrannten Dolomit mit 7—10 % Steinkohlentheer gemischt. Die Masse wird entweder in die Birne gestampft oder zu Ziegeln geformt, in denen beim Brennen der zurückbleibende koksartige Kohlenstoff den Dolomit kittet. Als Kalk zum Zuschlagen verwendet man kieselsäure- und magnesiaarmen Kalkstein, der nicht völlig tot gebrannt wird. Das Arbeitsverfahren ist folgendes: Man giebt in die erhitzte Birne heissen Kalk (14—16 % des Roheisens), dann das Eisen und beginnt das Blasen. Neben Silicium verbrennt gleich Kohlenstoff, da Silicium in geringerer Menge vorhanden ist. Nach Beendigung der Koch- und Garperiode folgt die Periode des Nachblasens (4—5 Minuten) zur Oxydation des Phosphors. Fleckige Flamme (braun mit weisslicher Schattierung bei rotem Rauch) deutet auf Beendigung des Prozesses hin, die durch Ausschmieden von Schöpfproben konstatiert wird. Nun wird die Birne gekippt und die Schlacke in einen eisernen Wagen abgegossen; dann folgt der Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan, wie beim Bessemern.

Die „Thomasschlacken" mit 12—22, durchschnittlich 15—16 % Phosphorsäure, enthalten Tetracalciumphosphat $Ca_4P_2O_9$, das von reinem Eisen nicht reduziert wird. (Siehe später bei Düngerfabrikation!)

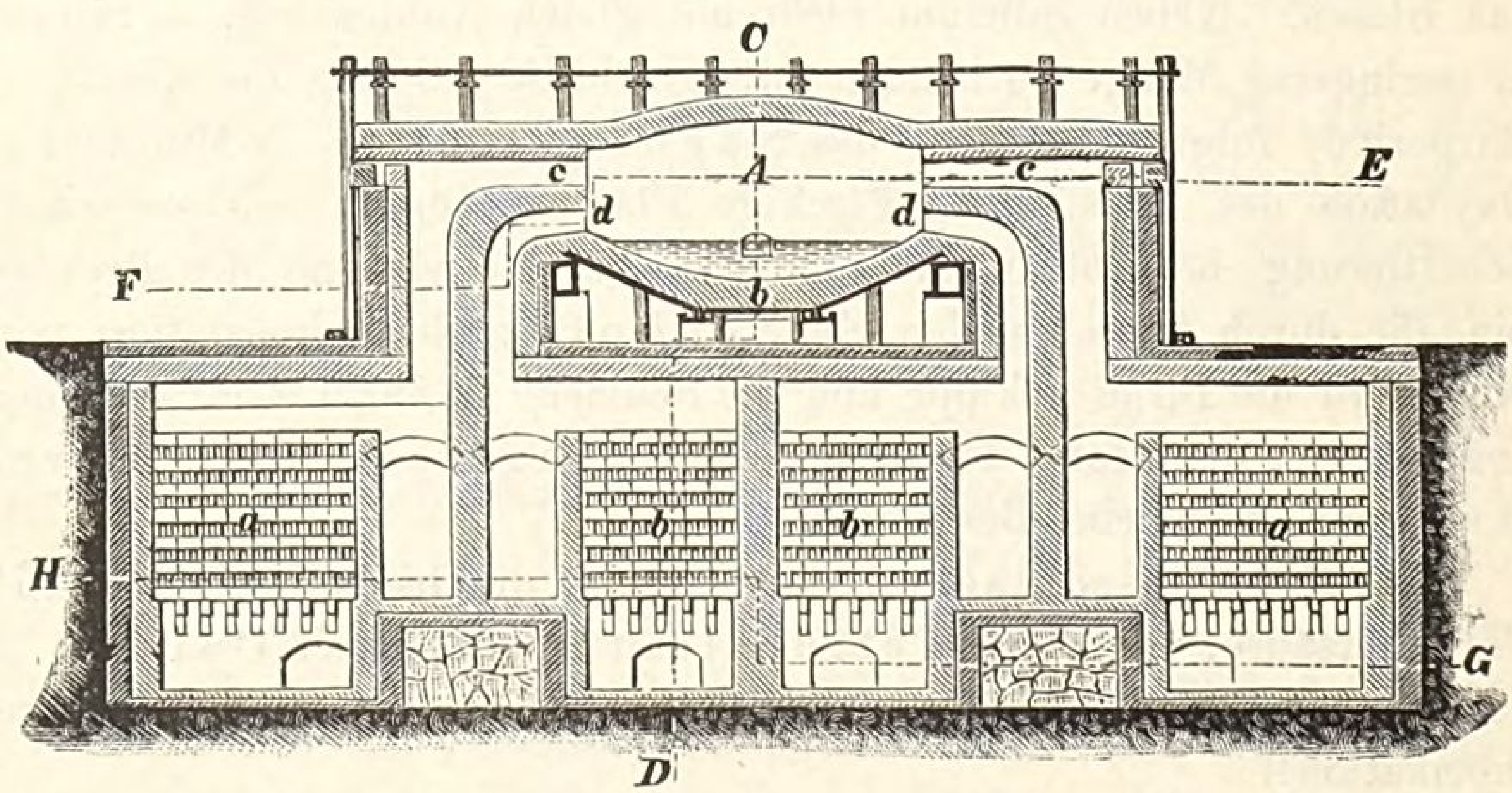
Entschwefeln lässt sich das Eisen nicht gleichzeitig mit der Entphosphorung; nach dem Verfahren des Hörder Vereins wird deshalb zur Abscheidung des Schwefels aus flüssigem Eisen dasselbe

in einem besondern Behälter (*Bessemer*birne ohne Düsen im Boden) mit heissflüssigem Manganeisen versetzt und das Eisenbad so lange sich selbst überlassen, bis das durch die eintretende Reaktion entstehende Schwefelmangan als Schlacke ausgestossen ist. Durch reduzierendes Schmelzen mit Erdbasen (Kalkstein) wird aus dieser Schlacke das Manganeisen wieder gewonnen.

2. Flammofenstahldarstellung; *Siemens-Martin*-prozess; Offenherdprozess. Das im Flammofen dargestellte Flusseisen, das Martineisen (Martinstahl) wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisenabfällen (Schrottverfahren), auch unter Zusatz von Eisenerz (Erzverfahren) im Regenerativgasofen. Die Versuche von *Martin und Sohn* zur Durchführung obigen Prozesses datieren aus den Jahren 1865—67; sie erhielten günstigere Resultate erst durch Einführung der sehr hohe Hitzegrade liefernden *Siemens*'schen Regenerativgasfeuerung.

Der Vorgang ist bei Anwendung grauen Roheisens folgender: Im Anfange (den ersten $1^1/_2$ Stunden etwa) geht der Graphit des Roheisens in gebundenen Kohlenstoff über, der dann neben Silicium und Mangan durch den Sauerstoff des gebildeten Glühspahns und der Eisenerze, resp. der gebildeten oxydreichen Schlacken oxydiert wird. Ist die Oxydation durchgeführt, was durch Probenahme konstatiert wird, so nimmt das Metall Sauerstoff auf und nun erfolgt Zusatz von Ferromangan (oder Spiegeleisen), um den Sauerstoff zu

Fig. 33.



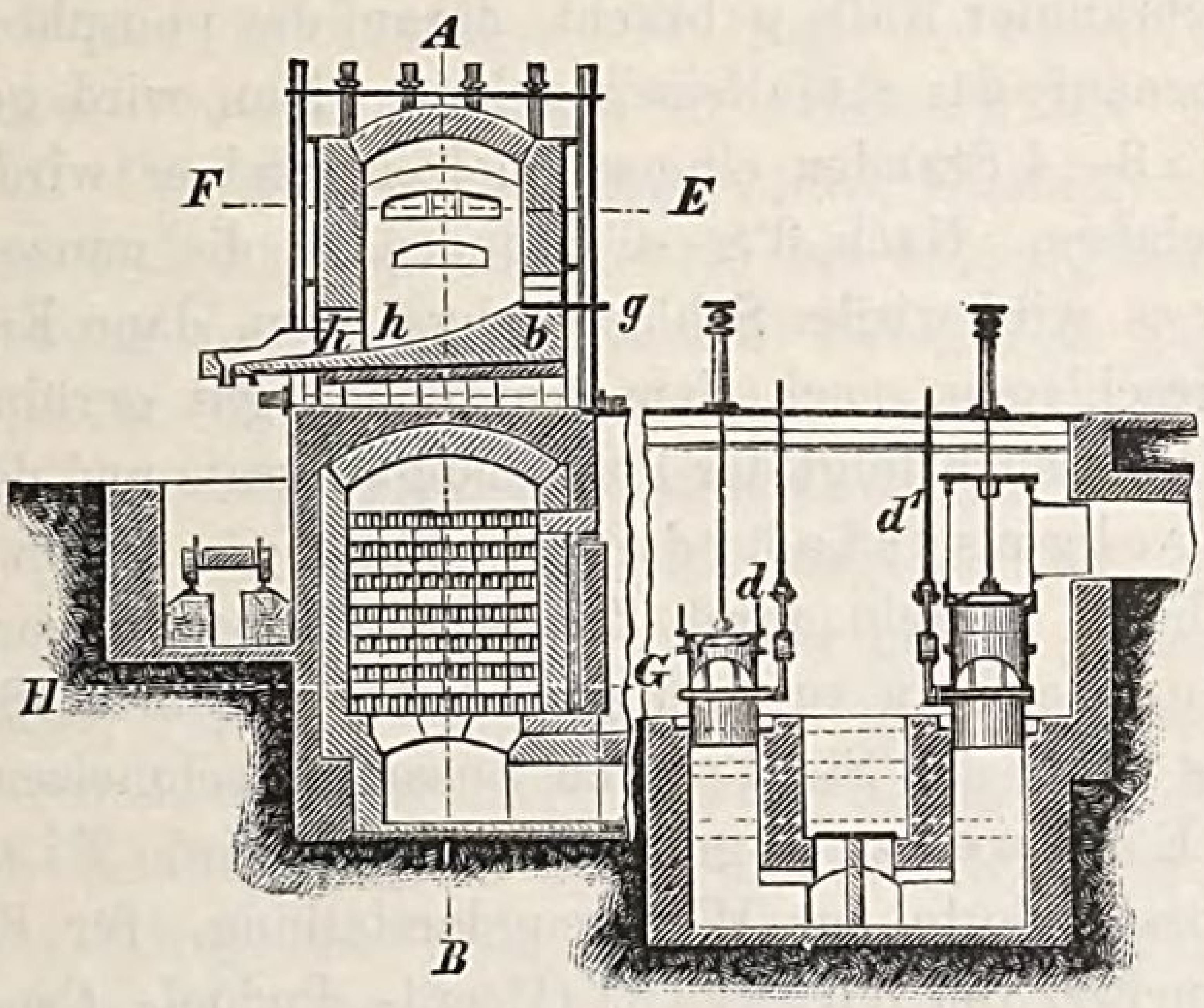
entfernen und den gewünschten Kohlenstoffgehalt für kohlenstoffarmes, weiches oder härteres, kohlenstoffreicheres Eisen zu erzielen.

Auch hier ist saures und basisches Verfahren zu

unterscheiden; letzteres wird (wie beim *Thomas*prozess) bei phosphorhaltigem Roheisen gewählt. Schwefel lässt sich auch hier nicht besser beseitigen, als beim *Thomas*prozess.

Der *Siemens-Martin*ofen, ein Flammofen mit feststehender Erhitzungskammer und Regenerativfeuerung (vgl. pag. 50 ff.), ist in den Fig. 33 und 34 *(Schnabel, Hüttenkunde)* abgebildet. A ist die Erhitzungs-

Fig. 34.



kammer, der Schmelzraum, mit nach oben gezogenem Gewölbe zur Ausnutzung der strahlenden Wärme. b ist der nach dem Stichloche h geneigte Herd, bei saurem Verfahren aus kieselsäurereichem, beim basischem Verfahren aus kalk- oder magnesiareichem feuerfestem Material hergestellt. aa sind die Wärmespeicher zur Erhitzung der Luft, bb die zur Erhitzung des Gases. Die Luft tritt bei cc, das Gas bei dd in den Schmelzraum; die Abgase ziehen durch die der Eintrittsstelle entgegengesetzten Wärmespeicher in die Esse. Die Rohmaterialien werden bei g eingesetzt, das fertige Produkt kann bei h abgelassen werden. — Als Gase werden Generatorgase, auch Wassergase oder natürliche Gase verwendet.

Beim Martinieren auf sauerem Heerde wird das Roheisen eingesetzt, stark überhitzt, dann Abfalleisen (Abfälle von Schmiedeeisen, Eisenbahn- und Rohschienen etc.) und eventuell das Eisenerz nach und nach eingesetzt, um zu starkes Abkühlen des Bades, bezw. beim Erzzusatz zu heftiges Aufkochen zu vermeiden. Nach dem Erzzusatz wird gerührt und die Temperatur so hoch gesteigert, dass, wenn Alles eingeschmolzen, der Rührhaken nach kurzem Durchrühren vorn abschmilzt. Nun werden mit kalten Eisenstangen Proben genommen

und geprüft. Ist die gewünschte Beschaffenheit des Eisens erreicht, so wird das Ferromangan oder Spiegeleisen in vorgewärmten Stücken zugesetzt, umgerührt und schliesslich in die Formen oder Giesspfannen abgestochen. — Der Prozess dauert 8—10 Stunden; ein Ofen fasst 8—10, auch 12—14 Tonnen Einsatz; der Abbrand beträgt (ohne Erzzusatz) 4—9 %.

Beim Martinieren auf basischem Heerd wird auf die Heerdsohle gebrannter Kalk gebracht, darauf das phosphorhaltige Roheisen und obenauf das Abfalleisen gelegt. Nun wird gefeuert. Das Roheisen ist in 3—4 Stunden eingeschmolzen, und es wird etwas saure Schlacke abgelassen. Nach 3½—6 Stunden ist die ganze Charge eingeschmolzen; es wird wieder Schlacke abgelassen, dann Kalk, eventuell auch Erz zugeschlagen, nach dem Aufkochen gut gerührt und Probe genommen. Schliesslich folgt der Ferromanganzusatz und das Abstechen.

3. Tiegelgussstahldarstellung. Schon 1722 lehrte *Réaumur* Stahl in Tiegeln durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen zu erzeugen. *Uchatius* führte 1855 den Erzstahlprozess ein, der Stahl durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Eisenerzen erzeugte. Jetzt wird Tiegelgussstahl als beste Sorte zur Werkzeugdarstellung, für Kanonen etc., durch Umschmelzen von Rohstahl (Heerd-, Puddel-, Cementstahl etc.) in Tiegeln dargestellt. Das Verfahren wurde von *Huntsman* um 1750 erfunden.

Der umzuschmelzende Stahl wird in dünnen Stangen in Tiegel, aus feuerfestem Thon mit Graphit hergestellt, gebracht; dazu giebt man zuweilen Zuschläge von Kohle, Kohlemangan, Wolframeisen- oder Chromeisenlegierung, welche die Beschaffenheit des zu erzielenden Produktes in besprochener Weise beeinflussen. Die Tiegel werden in Tiegelschachtöfen oder in Flammöfen mit *Siemens*scher Feuerung eingesetzt. Beim Umschmelzen des Stahles findet Raffinierung statt, wobei die Kieselsäure und die Kohle des Tiegels ihre Rolle spielen. 3—4 Stunden nach dem Einsetzen der angewärmten Tiegel in den glühenden Ofen ist das Schmelzen vollendet und wird zum Giessen geschritten. (Beim Umschmelzen von Schweissstahl sammelt sich die eingeschlossene Schlacke auf dem geschmolzenen Metall.)

Hier sei auch erwähnt der Wootz- oder Damaststahl, der durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen mit kohlenstoffhaltigen Körpern erhalten wird. Zur Herstellung des ächten orientalischen Damaststahls (Wootz) wird reines Renneisen in kleinen Stücken mit Holzspähnen und Blättern in Thontiegeln ge-

schmolzen. Die so erhaltenen Stahlklumpen werden, da sie des hohen Kohlenstoffgehaltes wegen nicht schmiedbar sind, in einem Gebläseofen anhaltend geglüht und unter Handhämmern ausgeschmiedet. (Bezüglich des Härtens vgl. pag. 157.) Infolge des Gehaltes an verschiedenen, härteren und weicheren Carbureten zeigt dieser Stahl nach dem Aetzen der polierten Oberfläche mit Säure charakteristische Zeichnungen (Damaszierung).

Ferner ist hier zu erwähnen der sog. Mitisguss, das Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen oder Stahlabfällen mit Ferroaluminium. Die Abfälle enthalten immer Eisenoxyd, was die geschmolzene Masse dickflüssig und infolge der Bildung von Kohlenoxyd (durch Einwirkung des Eisenoxydes auf Kohleeisen entstanden) die Güsse blasig macht. Zusatz von 0,05 – 0,1% Aluminium (in Form von Ferroaluminium) beseitigt diese Uebelstände, da Aluminium das Eisenoxyd reduziert; das Aluminiumoxyd wird ausgeschieden.

Dichten und Formgeben. Wie früher gesagt, nimmt das Flusseisen in flüssigem Zustande Gase auf, die es beim Erkalten wieder entlässt. Etwa vorhandenes Eisenoxyd wirkt, wie eben gesagt, auf Kohleeisen ein unter Bildung von Kohlenoxyd. So entstehen, auch unter Mitwirkung des Schwindens beim Uebergang des flüssigen Metalles in den festen Zustand, Hohlräume, die der Verwendbarkeit der Gussblöcke hinderlich sein können.

Der Bildung von Blasen kann ausser durch Zusatz von Ferroaluminium (s. o.) auch durch Zusatz von Ferrosilicium, Mangan, also sauerstoffaufnehmenden Zuschlägen chemisch entgegengewirkt werden. Mechanisch sucht man die Hohlräume durch Schmieden unter Dampfhämmern, durch Walzen etc. zu beseitigen. Lässt man das geschmolzene Eisen langsam erkalten, so ziehen sich die Gase nach oben; man giesst deshalb zuweilen Gussstücke mit verlornem Kopf, in dem die Gasblasen sich sammeln; dieser wird dann vor der Verwendung entfernt und nur der dichte Teil des Gusses benutzt.

Bezüglich der Ueberführung der gegossenen Blöcke (Ingots) in die für den Handel geeignete Form (Schienen etc.) sei auf das früher über Walzen etc. Gesagte (pag. 167) verwiesen. Nur für einzelne Zwecke, Herstellung von Rädern etc., erfolgt die Formgebung direkt durch Guss. Neuerdings hat *Bessemer* wieder vorgeschlagen, zur Erzeugung von Blechen in endloser Form das flüssige Eisen direkt zwischen mit fliessendem Wasser gekühlte Walzen zu giessen, die es nach dem raschen Erstarren als Blech verlässt.

Darstellung festen Stahls. Wir können, wie wir gesehen haben, Stahl darstellen direkt aus Erzen durch Reduktion und Kohlung (Rennstahl, *Siemens*stahl), durch Entkohlung aus Roheisen (durch Oxydation mittelst Erz: *Uchatius*stahl, mittelst Luft: Heerdfrischstahl, Puddelstahl, *Bessemer*stahl bei partieller Entkohlung), durch Zusammenschmelzen (Legieren) von Roheisen und Schmiedeeisen (*Martin*stahl, *Bessemer*stahl bei Rückkohlung), dann durch Kohlung von Schmiedeeisen (Wootz- oder Damaststahl). Bei allen diesen Darstellungsarten wird der Stahl in halbflüssigem oder flüssigem Zustande erhalten. Wir können nun aber auch Stahl ohne jede Schmelzung als festen Stahl darstellen und zwar entweder durch das sog. Trocken- oder Glühfrischen aus Roheisen durch Entkohlung oder durch Cementierung aus Schmiedeeisen durch Kohlung. Diese beiden Arbeiten sollen hier zum Schlusse besprochen werden.

a) Trocken- oder Glühfrischen. Glüht man nach *v. Tunner* Weisseisen in dünnen Stäben in Quarzsand eingebettet bei Luftzutritt lange Zeit, so geht es in Stahl, sog. Glühstahl über. Es entsteht oberflächlich Eisenoxyduloxyd, dessen Sauerstoff die nächstgelegenen Kohlenstoffteilchen oxydiert; das so entstandene Oxydul nimmt wieder Sauerstoff auf u. s. f., so dass die Entkohlung, d. h. Verstählung, bis ins Innere der Stücke fortschreitet. Das Produkt wird zur Ausgleichung von Ungleichmässigkeiten umgeschmolzen. In neuerer Zeit wird das Glühen mit Erzklein ausgeführt. — Häufiger werden aus Weisseisen gegossene Gegenstände (Schlüssel, Schlossteile, Gewehrteile u. s. f.), die grössere Festigkeit und Zähigkeit erlangen sollen, in Pulver von Roteisenstein oder geröstetem Brauneisenstein eingebettet geglüht, worauf sie infolge partieller Entkohlung sich mit Feile und Meissel bearbeiten, biegen und polieren lassen. Die zur Herstellung dieses sog. hämmerbaren oder schmiedbaren Gusses (Temperguss, *fonte malléable*) dienenden Temperöfen haben gemauerte Kammern zur Aufnahme der Gussstücke, die einzeln in das Glühpulver eingebettet sind, ohne die Wandung des Ofens zu berühren. Man feuert etwa 2 Tage an, glüht 3—4 Tage und lässt etwa 2 Tage abkühlen. Kleinere Stücke werden in eisernen Töpfen geglüht.

b) Cementieren; Einsetzen. Wird Schmiedeeisen bei Luftabschluss mit Kohle bei etwa Kupferschmelzhitze (1000—1170) anhaltend geglüht, so nimmt es Kohlenstoff auf und geht so in Cementstahl über. Der Kohlenstoff wird zunächst von der äussersten

Schicht aufgenommen und wandert durch Austausch von Molekul zu Molekul nach innen. (Früher nahm man an, dass gasförmige Verbindungen: Kohlenoxydgas, gasförmige Cyanalkaliverbindungen, aus der aschenhaltigen Kohle und dem Stickstoff der Luft gebildet, die Kohlung bewirken.) Die Cementstahldarstellung, die gegen Ende des 17. Jahrhunderts in Frankreich und den Niederlanden aufgekommen zu sein scheint, wird in folgender Weise ausgeführt.

Verwendet werden Schweisseisenstäbe, die schichtenweise mit einem Cementierpulver aus Holzkohle in aus feuerfestem Materiale gemauerte Cementierkästen eingebettet werden; die Kästen fassen 5—25 Tonnen. Die Kästen werden in den Cementierofen eingesetzt; die Oefen besitzen etwa die Konstruktion der Glasöfen und Flammenfeuerung. Binnen 24 Stunden werden die Kästen zur Rotglut erhitzt, und nun erhält man etwa 7 Tage auf Kupferschmelztemperatur. An einem herausziehbaren Probestab erkennt man den Fortschritt der Stahlbildung. Nachdem sich der geschlossene Ofen bis zur Dunkelrotglut abgekühlt hat, öffnet man nach und nach die Zugänge und nimmt etwa 8 Tage nach dem letzten Schüren die Stahlstäbe heraus. — Der Cementstahl wird zuweilen direkt benutzt; da er meist nicht gleichmässig gekohlt ist, wird er häufig umgeschmolzen (raffiniert) oder gegärbt, d. h. wie die Schweisseisenrohschienen packetiert: zur Garbe vereinigt, die dann geschweisst und gestreckt wird, wodurch die Ungleichmässigkeiten durch die Vereinigung der verschiedenen Stäbe ausgeglichen werden.

An das Cementieren schliesst sich das Einsetzen an. Geformte Schmiedeeisenstücke werden in Tierkohle eingebettet und in Blechbüchsen einige Stunden auf Rotglut erhitzt. Zusatz von Cyankalium oder Ferrocyankalium beschleunigt den Vorgang. Es findet oberflächliche Verstählung statt. Selbst durch Eintauchen von glühendem Schmiedeeisen in geschmolzenes Roheisen, durch Reiben mit Gusseisen kann schon schwache Verstählung erzielt werden. — Taucht man nach dem Glühen die Stücke noch glühend in kaltes Wasser, so findet oberflächlich Härtung statt: Einsatz- oder Oberflächenhärtung.

Litteratur: Für Eisen seien ausser der pag. 130 angeführten Litteratur angegeben: A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde. — H. Wedding, Grundriss der Eisenhüttenkunde.

SONSTIGE METALLE.

Kupfer.

Produktion; Erze. Das Kupfer, zu den schon den Alten bekannten 7 Metallen (Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Zinn, Blei und Eisen) gehörig, hat seinen Namen von seinem damaligen Hauptfundorte Cypern (aes cyprium). Gegenwärtig wird das meiste Kupfer in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Chile, Spanien und Portugal und Deutschland gewonnen. 1890 produzierten:

Vereinigte Staaten	116 000	Tonnen
Spanien und Portugal	52 000	„
Chile	26 000	„
Deutschland	25 000	„ .

Die Weltproduktion wurde 1888 auf etwa 340 000 Tonnen geschätzt.

Kupfer findet sich gediegen und vererzt. Hauptfundorte liegen in Russland, England, Frankreich, Norwegen, Deutschland (bes. im Mansfeldischen), Nord- und Südamerika, Australien, Japan, Südwestafrika. Gewöhnlich kommen verschiedene Erze nebeneinander vor, und kann man auch den Uebergang der geschwefelten Erze (Kupferkies, Buntkupfererz) in oxydische Erze (Rotkupfererz, Malachit u. s. w.) deutlich verfolgen.

Das gediegene Kupfer findet sich in grösseren Mengen am Oberen See in Nordamerika, zuweilen in Massen bis über 100000 kg. In Südamerika findet es sich in kleineren Körnern als sog. Kupfersand (Kupferbarilla) mit 60—90% Cu. Das Kupfer vom Obern See ist wegen seiner Reinheit resp. guten Leitungsfähigkeit für Telegraphendrähte sehr geschätzt. — Von geschwefelten Erzen, dem Hauptmaterial für die Kupfergewinnung, seien angeführt:

Kupferglanz, Cu^2S, mit 79,9% Cu.

Kupferkies, $Cu^2S . Fe^2S^3$, wichtigstes Erz mit 34,4% Cu.

Buntkupfererz, $3Cu^2S . Fe^2S^3$, mit 55,7%.

Ferner schliessen hier an: kupferhaltige Eisenkiese z. B. Riotintokiese aus Spanien, mit 3—4% Cu; Fahlerze $4RS . Q^2S^3$ (R = Cu^2, Ag^2, Fe, Zn, Hg etc., Q = Sb, As) mit 15–40% Cu; Bournonit $3Cu^2S . Sb^2S^3 + 2(3PbS . Sb^2S^3)$ mit 12,7% Cu etc. Die Mansfeldischen Kupferschiefer sind bituminöse Schiefer mit 2½—3% Cu in Form von Schwefelverbindungen. — Von oxydischen Erzen seien erwähnt:

Rotkupfererz Cu^2O mit 88,8% Cu.
Malachit $CuCO^3 . Cu(OH)^2$ mit 57,3% Cu und
Kupferlasur $2CuCO^3 . Cu(OH)^2$ mit 55,2%.
Atacamit $CuCl^2 . 3CuO . 3H^2O$ mit 59,4% Cu.

Ausser den Erzen werden kupferhaltige Hüttenprodukte, z. B. Steine von der Bleiverhüttung, auf Kupfer verarbeitet.

Eigenschaften, Verwendung. Kupfer besitzt bei roter Farbe Glanz, Politurfähigkeit und Klang, grosse Härte und Festigkeit. Infolge seiner grossen Dehnbarkeit lässt es sich zu den feinsten Blechen und Drähten verarbeiten. Spez. Gew. des reinen Kupfers 8,9; gewöhnliche Handelssorten zeigen 8,2—8,5. Besitzt grosse elektrische Leitungsfähigkeit, etwa 90 (für Silber = 100). Ueberzieht sich bei schwachem Erhitzen mit einer roten Haut von Oxydul, bei starkem Glühen mit einem schwarzen Ueberzuge von Glühspan (Kupferhammerschlag, -asche, Oxyd mit etwas Oxydul). Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1050 (1090). Es dehnt sich beim Schmelzen aus; das geschmolzene Metall fliesst dünn und hat meergrüne Farbe. Unmittelbar vor dem Schmelzen wird es spröde und zerreiblich; ist bei sehr hoher Temperatur, z. B. vor dem Knallgasgebläse flüchtig. Kupfer erstarrt beim Giessen blasig und steigt in der Form; es enthält kleine Mengen Oxydul, die mit zurückgebliebenem Schwefelkupfer schweflige Säure entwickeln:

$$2Cu^2O + Cu^2S = 6Cu + SO^2.$$

Doch können auch absorbierte Gase (CO, H und Kohlenwasserstoffe) hiezu Veranlassung geben. Bei heller Rotglut ist Kupfer schweissbar. An der Luft überzieht es sich mit basischem Carbonat. Löst sich in Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure; bei Luftzutritt wird es auch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen und allmählich gelöst.

Kupfer findet teils als solches, teils in Form von Legierungen ausgedehnte Verwendung. Da es fest und dehnbar ist, grosse Widerstandsfähigkeit und gutes Wärmeleitungsvermögen besitzt, wird es zur

Herstellung von Kesseln, Pfannen, Destillier- und Kühlapparaten, zur Herstellung von Kochgeschirr, zum Beschlagen der Schiffe u. s. w. viel verwendet. — Es lässt sich leicht mit andern Metallen legieren und erlangt dadurch neue wertvolle Eigenschaften, wie später gezeigt werden soll.

Einfluss fremder Elemente. Das Kupfer des Handels enthält stets geringe Mengen fremder Bestandteile, die seine Eigenschaften beeinflussen, seine Bearbeitbarkeit und Festigkeit, sein elektrisches Leitungsvermögen beeinträchtigen. Die fremden Metalle mit Ausnahme von Silber, Kobalt und Nickel sind grösstenteils als saure oder basische Oxyde vorhanden. Antimons. und arsens. Wismut, Blei etc. lösen sich im geschmolzenen Kupfer ebenso auf, wie Kupferoxydul, und bilden nach dem Erkalten eine homogene Legierung. Kupfer, welche jene Metalle überhaupt enthalten, können sogar nur so lange im Zustande der Hammergare beharren, als jene Verbindungsform erhalten bleibt; bei Aenderung entstehen ganz andere Eigenschaften. Ein mehr oder weniger grosser Teil des Sauerstoffs ist an die fremden Metalle gebunden und nur der Rest als Kupferoxydul. Der in sauerstoffhaltigem Kupfer enthaltene Schwefel ist teils als Sulfür, teils als schweflige Säure vorhanden (ähnlich wie Wasserstoff und Kohlenoxyd im Roheisen). Antimon und Arsen sind als Salze vorhanden, bei meist verschwindend geringer Menge in dieser Form ohne Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers, wie im Allgemeinen die Oxyde und Salze weniger schädlich (auf Rotbruch hin) wirken. Wismutantimoniat z. B. in geringer Menge ist nicht schädlich, ruft aber Rotbruch hervor, wenn es durch Ueberpolen (s. sp.) zu Wismut und Antimon reduziert wird. Ueberhaupt ruft schon ganz geringer Wismutgehalt Kalt- und Rotbruch hervor, während Eisen und Antimon weniger schädlich sind, als früher angenommen. Kupferoxydul macht im Allgemeinen weit mehr kalt- als rotbrüchig. Schwefelkupfer wirkt auf Kaltbruch hin.

Verhüttung auf trockenem Wege. Die Verhüttung der Kupfererze findet meistens auf trockenem Wege statt; auf nassem Wege verhüttet man hauptsächlich nur arme oxydische Erze, Cementwässer und Hüttenprodukte (letztere bei gleichzeitiger Gewinnung von Silber). Erze mit Gediegenkupfer werden in Flammöfen ausgeschmolzen; das erhaltene Kupfer wird dann raffiniert. Die wichtigsten Erze bestehen aus geschwefelten Verbindungen, die meist zugleich Schwefeleisen, dann Arsen, Antimon etc. enthalten; die zugleich vorkommenden oxydischen Erze werden mit den Kiesen verhüttet. Bezüglich der zur Gewinnung des Kupfers aus solchen Erzen erforderlichen komplizierten Prozesse sei einleitend folgendes bemerkt:

Kupfer lässt sich aus den Kiesen nicht durch einfaches reduzierendes Schmelzen gewinnen; es besitzt grosse Verwandtschaft zu Schwefel und zu den gleichzeitig vorhandenen fremden Metallen, so dass eine Reihe von Oxydations- und Reduktionsprozessen erforderlich ist, um das Metall vorteilhaft zu scheiden. Die Erze werden zunächst einem Röstprozesse unterworfen, um einen Teil des Schwefels (als schweflige Säure), dann Arsen und Antimon (als Oxyde), sowie sonstige flüchtige Stoffe (Wasser, Kohlensäure, Bitumen) zu entfernen. Es entstehen so Oxyde (neben Sulfaten); doch ist die Röstung so zu leiten, dass im Röstgute ein Teil des Schwefels der Sulfide erhalten bleibt.

Unterwirft man nun diese unvollständig gerösteten Erze einem reduzierend-solvierenden Schmelzen (Erz- oder Rohschmelzen), d. h. einem reduzierenden Schmelzen unter Zusatz schlackenbildender, kieselsäurehaltiger Zuschläge, so kann die Gangart, sowie ein grosser Teil des Eisens als Silicat in die Schlacke (Rohschlacke) getrieben werden, während das Kupfer als Schwefelkupfer, Cu^2S, neben Schwefeleisen, in einen ersten Stein, den Rohstein, übergeht. Es beruht diese Möglichkeit auf der grossen Verwandtschaft des Kupfers zu Schwefel einerseits und des Eisens zu Sauerstoff andrerseits. Schmilzt man deshalb das beim partiellen Rösten entstandene Gemenge von Oxyden und Sulfiden des Kupfers und Eisens bei Gegenwart der schlackenbildenden, kieselsäurehaltigen Mittel, so findet Umsetzung in der Richtung statt, dass das Kupfer mit dem Schwefel, das Eisen mit dem Sauerstoff und der Kieselsäure sich verbindet, dass also einerseits ein das Kupfer als Cu^2S, neben FeS, enthaltender Stein, andererseits Eisensilicat entsteht.

Der Rohstein wird, um Kupfer und Eisen, die in ihm sich finden, noch weiter zu scheiden, einem zweiten Rösten und reduzierend-solvierenden Schmelzen unterworfen. Bei sehr reinen Erzen kann man soweit abrösten, dass beim Schmelzen direkt metallisches Kupfer, Schwarzkupfer, sich bildet; gewöhnlich muss das Verfahren, Rösten und Steinschmelzen, öfter wiederholt werden. Man erhält dann bei diesem Konzentrieren, Doublieren oder Spuren neben Spurschlacke einen reinen kupferreicheren Stein, den Konzentrations- oder Spurstein, der dann auf Schwarzkupfer verarbeitet wird. — Arsen und Antimon geben eventuell zur Bildung von Kupferspeisen (Arsen- und Antimonkupfer) Veranlassung), die sich unter dem Steine ansammeln; zuweilen bilden sich auch

in den Schachtöfen Eisensauen, metallische Massen von Eisen und geringen Mengen fremder Metalle.

Die Ueberführung des Steins in Schwarzkupfer erfolgt entweder in der Weise, dass der Stein möglichst vollständig geröstet, totgeröstet und dann das gebildete Oxyd durch Kohle reduziert wird (Röstreduktionsverfahren), oder dass nur partiell, halbtot geröstet wird und dass man dann (bei dem Röstreaktionsverfahren) durch Erhitzen bei Luftabschluss das gebildete Oxyd und Sulfat des Kupfers und das noch vorhandene Schwefelkupfer in der Weise sich umsetzen, auf einander reagieren lässt, dass Kupfer und schweflige Säure entstehen:

$$Cu^2S + 2CuO = 4Cu + SO^2;$$
$$Cu^2S + CuSO^4 = 3Cu + 2SO^2.$$

Das so erhaltene noch unreine, von Oxyd schwarzgefärbte Schwarzkupfer wird dann durch das Garmachen (Raffinieren) in Garkupfer übergeführt.

Es enthält nämlich das Schwarzkupfer noch fremde Metalle, die es untauglich machen. Es wird deshalb einem oxydierend-solvierenden Schmelzen unterworfen, dem Garmachen oder Rohgarmachen, wobei sich die fremden Metalle früher oxydieren und verschlacken, als das Kupfer. Wirksam ist hiebei das bei Einwirkung der Luft sich bildende Kupferoxydul, das mit dem Kupfer sich mengend den Sauerstoff auf die fremden Elemente überträgt, indem es selbst wieder reduziert wird. Will man die fremden Metalle vollständig entfernen, so bleibt etwas überschüssiges Kupferoxydul in dem rohgaren Kupfer (Rosettenkupfer) zurück; dieses wird dann, als schädlich, durch Reduktion beim Hammergarmachen oder Raffinieren entfernt.

Wir hätten nun die einzelnen Verhüttungsarten, den reinen deutschen Röstreduktionsprozess und den reinen englischen Röstreaktionsprozess näher zu besprechen; dann soll Einiges über kombinierte Prozesse und das *Bessemern* gegeben werden.

I. Röstreduktionsprozess, Schachtofenprozess. Beim Schachtofenprozess findet das Rösten meistens für Stückkiese in Schachtöfen (Kiesbrennern und Kiln's), für Feinkies in *Gerstenhöfer*'schen oder *Malétra*'schen Oefen, Fortschauflungsöfen und Muffelöfen statt mit Gewinnung der schwefligen Säure, d. h. Benutzung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation. Ueber Kiesöfen und Röstung wird das Nähere bei „Schwefelsäurefabrikation“ mitgeteilt werden; hier sei nur erwähnt, dass das Rösten von Kiesen, d. h. das

Erhitzen derselben bei Luftzutritt, Zerlegung der Sulfide in Oxyde und schweflige Säure durch Oxydation bezweckt, wobei in gewisser Menge auch Sulfate gebildet werden; die Hauptmenge des Schwefels wird also gewöhnlich als schweflige Säure weggetrieben. Hier beim Rösten der Kupfererze darf die Röstung indessen nur eine partielle sein, da, wie oben bemerkt, ein Teil des Schwefels zur Ermöglichung der Steinbildung zurückbleiben soll.

Als eigentümlich sei kurz das alte sog. Kernrösten, wie es auf einigen Hütten durchgeführt wird, besprochen. Werden mit Kupferkies untermengte Schwefelkiese in faustgrossen Stücken in Haufen geröstet, so verwandeln sie sich in Stücke mit dichtem kupferhaltigem Kern und poröser, kupferarmer Schale von Eisenoxyd; es konzentriert sich nahezu der ganze Kupfergehalt im Kern, von dem die äussere Schale leicht abgetrennt werden kann.

Die hier sich abspielenden Vorgänge sind, wie *Stölzel* nach von *Karsten*, *Werther*, *Lürzer* und *Plattner* gegebenen, zum Teile von einander abweichenden Erklärungen zusammenfasst, die folgenden: „Im Anfange des Röstprozesses entweicht aus der äusseren Schicht der Erzstücke ein Teil des Schwefels, der bei Gegenwart von atmosphärischer Luft zu schwefliger Säure verbrennt; bei weiterer Einwirkung der Luft wirkt der Sauerstoff derselben vorzugsweise auf das an der Oberfläche der Stücke sich befindende leicht oxydierbare Schwefeleisen, welches allmählich in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht und endlich in freie entweichende Schwefelsäure und Eisenoxyd zerfällt. Das Kupfer bleibt dagegen mit Schwefel verbunden, da es erstens schwieriger Schwefel abgiebt und weniger Neigung hat, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, als das Eisen, zweitens, sofern einzelne Teile desselben Schwefel verlieren oder eine Oxydation von aussen erfahren sollten, es bei seiner Verwandtschaft zum Schwefel aus dem Innern der Stücke, wo sich unzersetzte Schwefelmetalle befinden, immer den abgegebenen Schwefel ergänzen und etwa aufgenommenen Sauerstoff gegen Schwefel umtauschen kann. — Infolge der durch die Oxydation des Schwefeleisens sich entwickelnden Hitze schmilzt das ziemlich leicht schmelzbare Halbschwefelkupfer, und da es grosse Neigung hat, sich mit Schwefeleisen zu vereinigen, wird es von dem im erweichten Zustande mehr im Innern der Stücke befindlichen Schwefelkiese aufgenommen und aus der Eisenoxydrinde nach dem Innern aufgesogen. Auf eine eintretende Erweichung und Schmelzung der Schwefelmetalle deutet besonders die Erfahrung hin, dass sich die Röstkerne nicht immer in der Mitte der gerösteten Stücke befinden, sondern meist in dem untern Teile der-

selben und sogar ein Durchsickern der geschmolzenen Massen nach dem obern Teile darunter liegender Stücke beobachtet wird. — In dem Masse, als der Röstprozess mehr und mehr nach dem Innern der Stücke fortschreitet und die Eisenoxydkruste dicker wird, vermindert sich die direkte Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf den Kern, während andrerseits (nach *Plattner*) die oxydierende Einwirkung der sich bildenden Schwefelsäure zunimmt. Hat die Abgabe von Schwefel allmählich aufgehört und der Kern die einem Kupferleche nahestehende Zusammensetzung erreicht, so kann sich nunmehr bei weiter fortgesetztem Rösten — welches aber in der Praxis zwecklos sein würde — neben Eisenoxydul und schwefliger Säure auch Kupferoxydul bilden und durch Einwirkung des letztern auf Schwefelkupfer und Schwefeleisen selbst metallisches Kupfer."

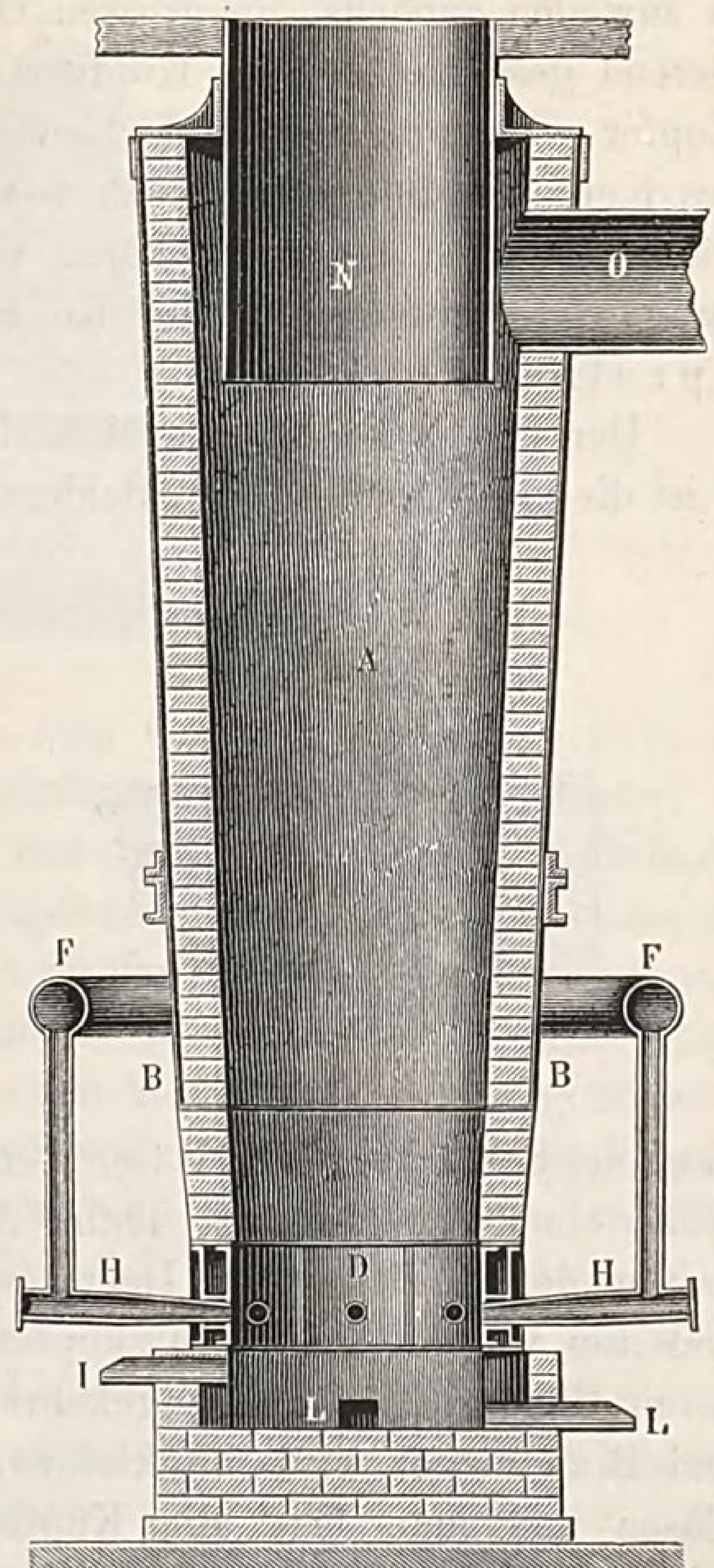
Gehen wir nun zum Rohschmelzen (Suluschmelzen) über, das im Schachtofen erfolgt. Die Beschickung wird passend so zusammengestellt, dass eisenhaltige Bisilicatschlacken mit 40—45% SiO^2, 50% FeO und 5—10% anderer Basen und weniger als ½% Cu entstehen; dann gelingt bei guter Röstung der Erze die möglichst vollständige Absonderung eines Steines mit 20—25% Cu. Als Zuschlag wird gewöhnlich Kieselsäure z. B. in Form von sauren Schlacken gegeben, seltener bei quarzreichen Erzen basischer Zuschlag.

Als Oefen hatte man früher meist Schachtöfen mit prismatischem Querschnitt und vertikalen Wänden oder für eisenarme Erze solche wie Hochöfen mit Kohlensack und dickem Rauhgemäuer; jetzt ist man vielfach zu vorteilhafteren Konstruktionen, z. B. dem *Pilz*'schen Rundofen (s. u.) übergegangen. Zur Erhöhung der Haltbarkeit und zur Verlängerung der Ofenkampagne hat man die Oefen mit wasserdurchströmten Kühlringen für den Schmelzraum oder mit Wassermänteln für den Kernschacht versehen. Die Oefen werden niedrig gebaut, da sonst infolge zu starker Reduktion von Eisen sich leicht Eisensauen bilden. Was die Zustellung betrifft (vgl. pag. 122), sind Sumpföfen gewählt worden bei eisenreichen Erzen (z. B. schwedischer Suluofen), bei eisenarmer Beschickung Spuröfen (z. B. Mansfelder Brillenofen) oder Tiegelöfen (z. B. Mansfelder Rundofen).

Abgebildet sei hier der jetzt vielfach gebrauchte *Pilz*'sche Rundofen, Fig. 35 (*Muspratt*). A ist der Ofenschacht, B sind Platten, auf denen der mit feuerfestem Material ausgekleidete Eisenmantel ruht; sie stehen auf Säulen. D ist der aus einzelnen Kühlkästen zusammengesetzte eiserne Kühlring (mit Wasserzu- und Abfluss). Zwischen den Kühlkästen münden in Formen die Düsen H der Windleitung F. I sind

Schlackenrinnen; L Abstichöffnung für den Stein. N = Gicht mit Füllcylinder, O = Rauchabführung.

Fig. 35.



Beschickung und Brennmaterial werden bei diesen Oefen in horizontalen Schichten aufgegeben. Bei gutem Ofengange sondert sich der 20—35%ige Stein gut von der nicht zu dünnflüssigen Schlacke. Die Schlacke lässt man in Töpfe oder Muldenkippen laufen.

Der Rohstein, 15—30% vom Erzgewichte, wird wie erwähnt, zuweilen totgeröstet und auf Schwarzkupfer verarbeitet; gewöhnlich wird er wieder partiell geröstet und nochmals auf Stein, den Concentrationsstein, verschmolzen, um die fremden Metalle zu verschlacken und das Kupfer anzureichern. In manchen Fällen muss auch das Rösten und Konzentrieren des Steines öfters wiederholt werden.

Der so erhaltene Konzentrations- oder Spurstein mit 60—75% Cu wird dann totgeröstet, d. h. durch Rösten möglichst vollkommen in Kupferoxyd übergeführt und geht in die Schwarzkupferdarstellung; die abfallenden Schlacken werden beim Erzschmelzen zugegeben.

Zur Ueberführung in Schwarzkupfer (mit 80—96% Cu) wird der totgeröstete Stein im Schachtofen mit sauren Schlacken unter Zugabe von Brennmaterial niedergeschmolzen. Durch dieses reduzierende Schmelzen werden die fremden Oxyde verschlackt, das Kupfer dagegen reduziert und als Metall abgeschieden. Da im Röstgute immer etwas Schwefel zurückbleibt, so bildet sich stets etwas Stein: Dünnstein, Oberlech, Armstein, der zum Rohstein gegeben oder sonst aufgearbeitet wird. Die Schwarzkupferschlacken werden, weil kupferhaltig, beim Steinschmelzen wieder zugeschlagen.

Das nun folgende Garmachen des Kupfers erfolgt für reineres Schwarzkupfer im kleinen, für unreineres, namentlich antimon- und arsenhaltiges Schwarzkupfer im grossen Garheerde. Auch wird es zuweilen zunächst im grossen Garheerde verblasen, d. h. oxydierend geschmolzen, bis Kupferverschlackung beginnt, und dann das Kupfer weiter im kleinen Garheerde völlig gar gemacht. Die Wirkung des Kupferoxyduls bei dem Prozesse ist oben besprochen worden; erwähnt sei noch das auf Bildung von schwefliger Säure durch Einwirkung von Kupferoxydul auf Kupfersulfür beruhende Sprühen oder Spratzen.

Der kleine Garheerd ist Fig. 36 u. 37 *(Muspratt)* abgebildet. C ist die mit Gestübbe ausgekleidete Heerdgrube, i ein Kanal zur Entfer-

Fig. 36.

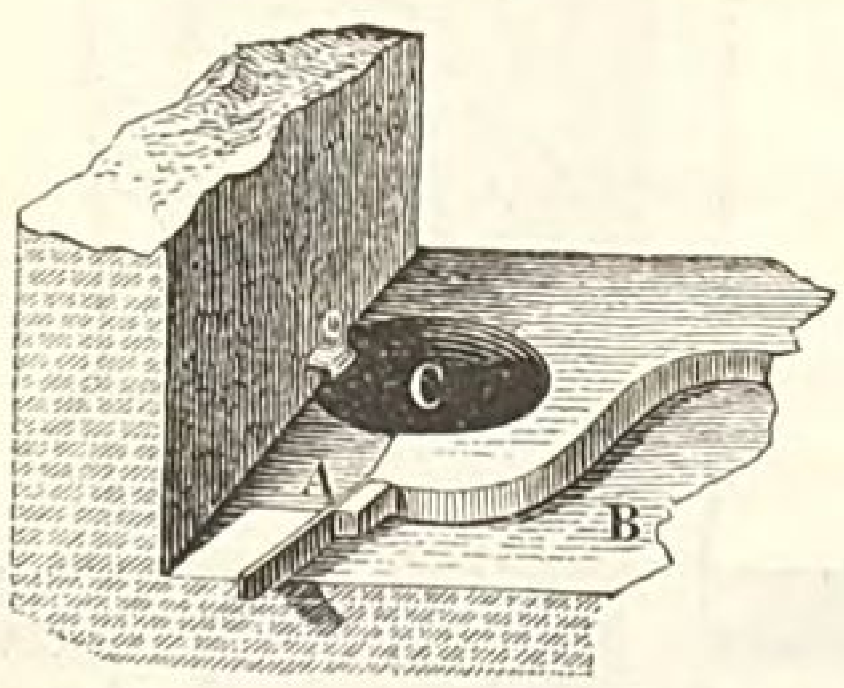
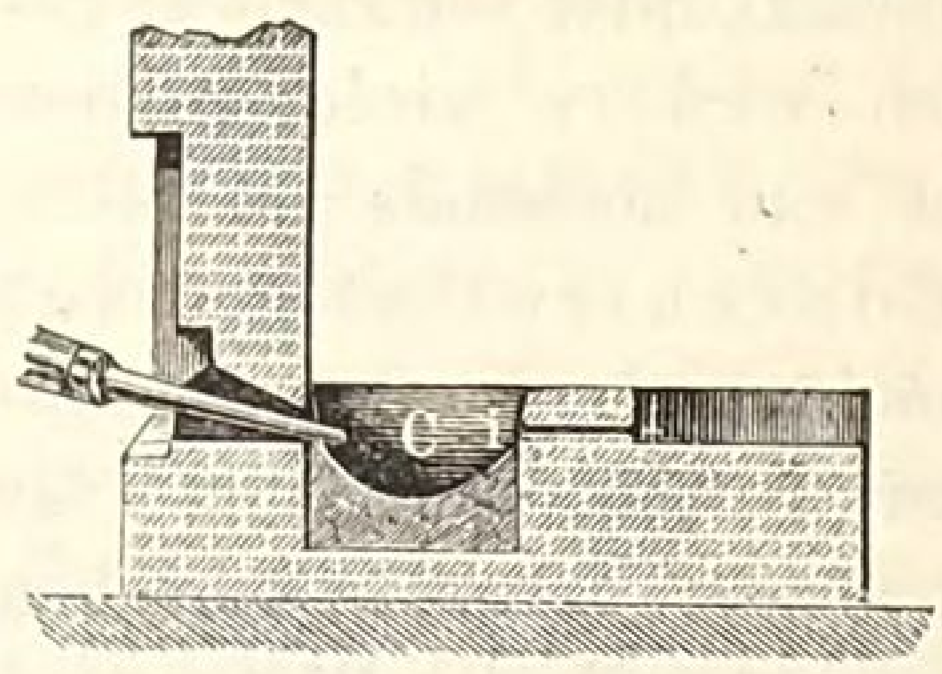


Fig. 37.

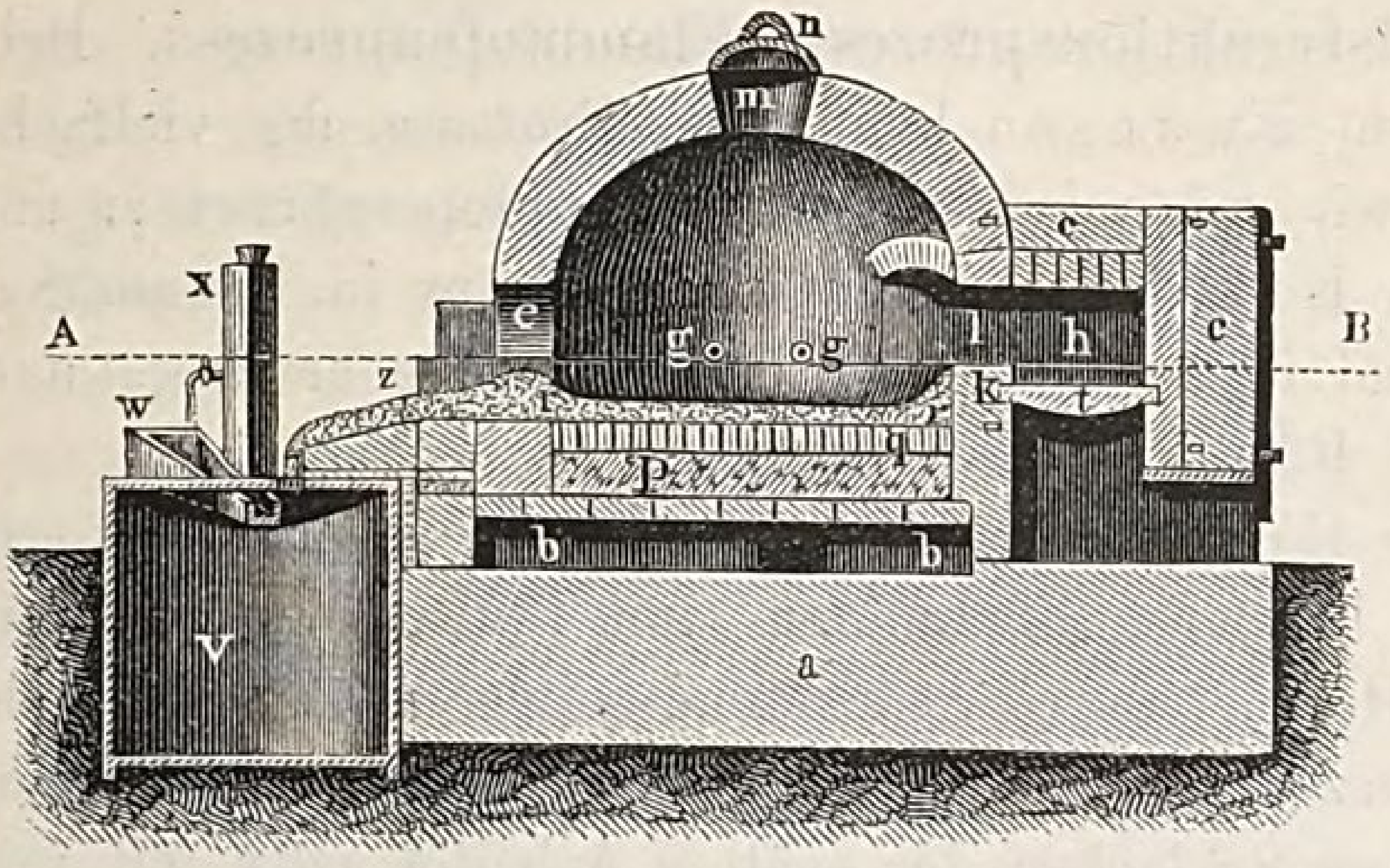


nung der Schlacken, c die Düse, B eine eiserne Platte. Das Heerdgemäuer bildet einen erhöhten mit Thüre A versehenen Rand zum Zusammenhalten der Kohlen. Der Heerd wird mit Kohlen oder Koks gefüllt und nun werden die Schwarzkupferstücke so aufgestellt, dass die stärkeren Ränder der Form zugekehrt sind. Der Raum zwischen Kupfer und Brandmauer wird mit kleinen Kohlen gefüllt. Dann wird angeblasen und man lässt die Kupferstücke unter allmählichem Nachschieben niederschmelzen, wobei man die Schlacke entfernt. Ist die Gare eingetreten, was durch Probenahme erkannt wird, so räumt man nach Abstellung des Windes die Kohlen weg, lässt unter einer Decke aus Kohlenklein erkalten, spritzt Wasser auf, hebt die entstandene Scheibe (Rosette) ab und entleert so allmählich den Heerd durch das Scheibenreissen oder Spleissen.

Der grosse Garheerd oder Spleissofen ist ein Gebläseflammofen. Er ist in Fig. 38 *(Muspratt)* und zwar als solcher mit Granuliervorrichtung abgebildet. Auf dem Fundament a mit Kreuzabzug b ruht die Ringmauer c; in der in der Zeichnung weggenommenen Vorderwand liegt ein Schlackenloch, zugleich die Einsatzöffnung.

e ist die Oeffnung zum Ablassen des Kupfers, mit eiserner, rinnenförmiger Gosse, die mit Gestübbe ausgeschlagen ist. Diese führt ent-

Fig. 38.



weder zum Spleissheerde oder hier zum Granulierfass. g = Formen des Gebläses, h = Windofen mit Holzfeuerung, k = Feuerbrücke, l = Flammloch; m ist die Haube mit dem Deckel n auf dem Kühlloch, p ist ein Schlackenheerd, q ein Ziegelsteinheerd, r die Schmelzsohle aus Mergel und Gestübbe, t = Rost, v ist das Granulierfass mit eisernem Deckel, durch dessen Oeffnung das in dünnem Strahl abgestochene Kupfer einem durch w aus x kommenden Wasserstrahle entgegenfliesst.

Das Schwarzkupfer wird mit Zwischenräumen zum Durchschlagen der Flamme in den Heerd eingesetzt und die Einsatzöffnung vermauert. Man bringt nun das Kupfer zur Rotglut, lässt den Wind an und bringt in Fluss. Dann wird die immer neu sich bildende Schlacke beim Schlackenloch abgezogen, bis sie rot wird. Ist endlich Gare eingetreten — durch Probenahme zu prüfen — so lässt man das Kupfer in die Spleissheerde und reisst Scheiben, oder man lässt es zur Granuliervorrichtung abfliessen, wenn es entsilbert werden soll.

Das so erhaltene kupferoxydulhaltige Rosettenkupfer muss nun noch durch ein reduzierendes Schmelzen hammergar gemacht werden, was auf dem kleinen Garheerde geschieht. Es wird dabei der Wind so in die Kohlen geleitet, dass das Kupfer nicht getroffen, sondern nur durch das Kohlenoxyd die Reduktion beim Niederschmelzen bewirkt wird. — Bleibt hiebei das hammergare Kupfer zu lange in der Flamme, so wird es übergar und wieder brüchig; es beruht dies auf der dann eintretenden Reduktion der in geringer Menge stets bleibenden fremden Metalle (As; Sb etc.), die als Sauerstoffverbindungen weniger schädlich sind, s. o.! — Da das Kupfer Neigung zum Steigen

nach dem Gusse zeigt, rührt man es auch mit Holzstäben um, polt; die entstehenden Gase treiben die das Steigen verursachende schweflige Säure aus. Auch giebt man zur Verhütung des Steigens Blei zu; es oxydiert sich und verschlackt das Kupferoxydul.

II. Röstreaktionsprozess; Flammofenprozess. Bei diesem, ursprünglich in Swansea heimischen Prozesse, der vielfach abgeändert ist, haben wir zum mindesten sechs Hauptoperationen zu unterscheiden:

1) Das Erzrösten. Fand früher nur in Flammöfen (mit Fülltrichtern und flachem Heerde) statt; wird neuerdings auch in Kiln's und andern Röstöfen durchgeführt.

2) Das Rohsteinschmelzen. Die partiell gerösteten Erze werden in kleineren Flammöfen (mit Fülltrichter und muldenförmig vertieftem Heerde) durch reduzierend-solvierendes Schmelzen auf Roh- oder Bronzestein (coarse metal) verarbeitet, indem man sie mit kupferhaltigen Schlacken der spätern Arbeiten oder mit reinem, rohem Erze zusammen verschmilzt. Der Stein fliesst in dünnem Strahl in Wasser behufs Granulierung.

3) Das Rösten des Rohsteines. Die Granalien werden durch Rösten von einem Teil des Schwefels befreit; dann folgt

4) das Schmelzen auf Konzentrationssteine. Hier greifen je nach der Reinheit des Rohsteins, nach der zu erzielenden Kupferqualität, nach der Menge der zur Verfügung stehenden oxydischen Erze, kupferhaltigen Schlacken etc. verschiedene Arbeitsmethoden Platz. Die Konzentration erfolgt in Flammöfen, die den für das Rohsteinschmelzen gebrauchten ähnlich sind. Es entsteht

a) Weisser Stein (white metal), dem Halbschwefelkupfer nahestehend mit cca 70% Cu, bei der Erzeugung gewöhnlicher Kupfersorten, wenn der geröstete Rohstein mit soviel oxydischen Zuschlägen verschmolzen wird, dass das in jenen enthaltene Schwefeleisen eine nahezu vollständige Zersetzung erfährt, und einerseits kieselsaures Eisenoxydul, andrerseits Schwefelkupfer entsteht.

b) Blauer Stein (blue metal) mit weniger Kupfer und mehr Eisen, wenn der geröstete Rohstein mit einer verhältnismässig geringeren Menge oxydischer Produkte verschmolzen wird, wodurch dann neben Schwefelkupfer noch ein beträchtlicher Teil Schwefeleisen im Steine bleibt. Man erzeugt ihn absichtlich für die Darstellung der besten Kupfersorten und bei Verarbeitung der reinsten Erze, indem man dem gerösteten Rohstein gewöhnlich nur geröstete Erze von mittlerem Gehalte zuschlägt. Der blaue Stein hält in seiner Masse metallisches Kupfer (Mooskupfer) eingeschlossen. Durch wiederholtes

Behandeln mit oxydischen Produkten oder durch Röstschmelzen geht der blaue Stein in weissen Stein und bei weiterer Konzentration in sog. Metallstein (regulus) über.

c) Blasenstein (pimpled metal), wesentlich Halbschwefelkupfer mit viel metallischem Kupfer, cca 78% Cu enthaltend, wenn der geröstete Rohstein mit einem beträchtlicheren Zuschlage von oxydischen Erzen, als bei Erzeugung von weissem Stein, verschmolzen wird, was bei reinen Materialien, um rascher Rotkupfer zu erzielen, zulässig ist. Hat im Innern viele Höhlungen und narbige Auswüchse auf der Oberfläche. Enthält immer ausgeschiedenes metallisches Kupfer; geht bei voranschreitender Zersetzung und Zunahme des letzteren in den sog. close regulus über.

5) Röstschmelzen auf Rohkupfer. Der gewöhnliche weisse, sowie die sonstigen Konzentrationssteine werden dann dem Röstschmelzen unterworfen. Die aus dem Sandformen entnommene Steingussstücke werden in einem Schmelzofen (Flammofen mit Thüre zum Chargieren statt des Fülltrichters) eingesetzt und 6—8 Stunden unter Luftzutritt langsam eingeschmolzen, wobei die Schlacken wiederholt abgezogen werden. Die einzelnen herabrinnenden Tropfen erfahren kräftige Oxydation und die gebildeten Oxyde wirken zersetzend auf die übrige Masse ein. Schon während des Niederschmelzens findet durch die Reaktion der kupferoxydulhaltigen Schlacke auf Schwefelkupfer lebhafte Reduktion statt (vgl. pag. 184). Diese setzt sich dann auf dem Herde weiter fort, indem fortwährend schweflige Säure unter Aufkochen entweicht. In der zweiten Periode lässt man durch Oeffnen des Schürlochs die Temperatur sinken; die Masse wird dickflüssig und überzieht sich an der Oberfläche mit Krusten; die schweflige Säure sucht diese zu durchbrechen und es tritt Steigen der Masse ein, wodurch die der Oxydation ausgesetzte Oberfläche sich vergrössert. Die Hitze wird nun wieder gesteigert; die Masse kommt wieder in Fluss, das oxydierte Kupfer und die Schwefelmetalle mischen sich und es entsteht unter fortgehender Entschwefelung Schwarzkupfer. Gegen Ende schliesst man die Luftzuführungskanäle und bewirkt durch starkes Feuer Verschlackung der noch vorhandenen Oxyde. Das so erhaltene Rohkupfer zeigt im Gussstücke zahlreiche röhrenförmige Gänge und Höhlungen und wird deshalb als blistered copper, Blasenkupfer, bezeichnet.

Da die fremden Metalle zum grössten Teil ins Schwarzkupfer übergehen, eignet sich dies Verfahren nur für reine Erze und gewöhnliche Kupfersorten. Enthalten die Erze beträchtliche Mengen Zinn, Antimon,

Arsen etc. oder soll Kupfer bester Qualität (best selected copper) dargestellt werden, so unterbricht man das Röstschmelzen, wenn sich ein Teil des Schwarzkupfers gebildet hat und sticht dann ab. Man hat dann die Verunreinigungen, besonders viel Zinn, in dem sehr unreinen Kupfer des Bodens (bottom), während ein reinerer Stein entsteht. Letzterer liefert dann sehr reines Kupfer. In ähnlicher Weise geben kupferreiche Schlacken mit quarzigem Kupferkies verschmolzen einen weissen oder bei schwefelreicher Beschickung einen dem blauen Steine ähnlicher roten Stein; unterhalb desselben scheiden sich öfters zwei getrennte metallische Schichten ab, die obere eine Zinnkupferlegierung (hard metal), die untere unreines Schwarzkupfer (bottom).

6) Das Raffinieren des Schwarzkupfers. Das blistered copper wird in einem Flammofen (mit kleinem Herde zur Erzielung hoher Temperatur) direkt in hammergares Kupfer (Raffinat) übergeführt. Man lässt bei geschlossener Thüre einschmelzen und „verbläst“ dann bei verstärktem Luftzutritt, indem man die Schlacken wiederholt abzieht. Die leicht oxydierbaren Metalle (Zn, Pb, Fe) sind jetzt fast völlig entfernt; um die schwer oxydierbaren, mit grösserer Verwandtschaft zu Kupfer begabten dagegen (Co, Ni, Sb, As), sowie Schwefel zu entfernen, lässt man abkühlen und Luft zutreten, wodurch sich viel Kupferoxydul bildet. Dies oxydiert dann in der Brat- und Sprühperiode die Metalle und den noch vorhandenen Schwefel unter Bildung von schwefliger Säure. Das Kupfer ist nun in einem Zustande, dass es beim Erkalten einer Schöpfprobe blasig erstarrt (steigt). Zur Entfernung der schwefligen Säure aus dem kupferoxydulhaltigen Kupfer wird es gepolt, d. h. man bringt Holzstangen ein, die unter Gasentwicklung verkohlen (Dichtpolen). Hat das Kupfer dann keine Neigung zum Steigen mehr, so wird durch weiteres Polen (Zähpolen) das die Sprödigkeit bedingende Kupferoxydul reduziert. — Statt durch Polen raffiniert man auch mit Mangan- oder Phosphorkupfer, deren Mangan- resp. Phosphorgehalt reduzierend wirkt.

III. Kombinierte Prozesse; Bessemern. Der Schachtofen- und Flammofenprozess werden vielfach kombiniert, abgesehen davon, dass noch die Arbeiten zur Extraktion der Edelmetalle und auch elektrometallurgische Prozesse zutreten. Ueber die Kombinationen der beiden Prozesse äussert sich *B. Kerl* folgendermassen: „Bei von Edelmetallen freien Erzen entnimmt man vom Schachtofenprozesse zweckmässig das Rösten behufs Benutzung der schwefligen Säure zur Schwefel-

säurefabrikation, das Schmelzen des gerösteten Erzes im Schachtofen behufs besserer Ausnützung des Brennmaterials und zur Erzielung ärmerer Schlacken und ferner das Rösten der Steine im Schachtofen behufs Benutzung der schwefligen Säure; vom Flammofenprozess: zur Ersparung an Brennmaterial und Arbeitslöhnen bei vergrösserter Produktion das Raffinieren des Schwarzkupfers, zuweilen in Verbindung mit der Umwandlung des gerösteten Kupfersteins in Raffinat in einer Tour (Mansfeld). — Bei Edelmetalle enthaltenden Erzen entlehnt man beim Schachtofenprozesse dem Flammofenprozesse das Konzentrieren der Rohsteine, um die zu gewinnenden Edelmetalle in einem Stein (Konzentrationsstein) zu haben, weil sich beim Spuren im Schachtofen neben Spurstein leicht Schwarzkupfer erzeugt, aus welchen beiden Produkten die Edelmetalle sich nur umständlicher gewinnen lassen, als aus Stein allein (Mansfeld)."

Etwas näher zu besprechen bleibt das Kupferbessemern, durch das zuerst *Manhès* 1880 mit Erfolg auf Kupferstein gleich direkt Rohkupfer erzeugte. Der Prozess liefert ein leicht zu raffinierendes, von den schädlicheren Elementen freies Rohkupfer. Die zum Flüssigerhalten des Metallbades während des Blasens erforderliche Hitze liefern der Schwefel und das Eisen des Kupfersteins. *Manhès* verwendete anfangs *Bessemer*apparate mit Düsen im Boden, die sich nicht praktisch erwiesen; das sich abscheidende Metall erstarrte zu rasch und verstopfte die Düsen. Jetzt verwendet man als Konverter einen horizontal liegenden Cylinder aus Eisenblech mit Futter aus Thon und Sand, der um seine horizontale Achse gedreht werden kann. Die Luftzuführungsöffnungen liegen auf der einen Seite in einer Horizontalen; durch Drehen des mit Zahnkranz versehenen Cylinders kann die Stelle der Düsenmündungen beliebig geändert werden. Presst man in den im geschmolzenen Zustande in den Konverter eingelassenen Rohstein Luft ein, so beginnt sofort Oxydation der Sulfide; die entstehenden Oxyde wirken in bekannter Weise auf noch unzersetzte Sulfide ein, so dass man ein sehr reines Schwarzkupfer erhält, während das Eisen in die Schlacke geht.

Verhüttung auf nassem Wege. Auf nassem Wege verhüttet man arme oxydische Erze, kupferhaltige Schwefelkiese etc., deren Kupfer in Lösung gebracht und dann gefällt wird; in den Cementwässern mancher Gruben haben wir bereits fertige Lösungen von Sulfaten, aus Sulfiden durch Verwitterung entstanden, aus denen nach passender Klärung direkt das Kupfer gefällt werden kann.

Oxyde und Carbonate mit unlöslicher Gangart werden direkt

in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst. Sulfide müssen oxydiert werden, entweder zu Sulfaten durch Verwitternlassen oder vorsichtige sulfatisierende Röstung, oder aber, da bei sulfatisierender Röstung leicht unlösliches Kupferoxyd entsteht, besser zu Chlorverbindungen durch chlorierende Röstung. Die Kiese, auch Kiesabbrände von Riotintokiesen z. B., werden in Flamm- und Muffelöfen, besser im *Gibb*schen Tellerofen unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Dieser Tellerofen hat einen horizontal rotierenden, mit Chamotte ausgekleideten Blechheerd, auf dem durch einen Pflug das Röstgut fortwährend gewendet wird. Die Erze werden vorsichtig geröstet. Es entsteht Eisensulfat, das leicht in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zerfällt, dann Kupfersulfat, das erst bei höherer Temperatur zerfällt und sich hier mit dem Kochsalz in Natriumsulfat und Kupferchlorid umsetzt. Die frei gewordene Schwefelsäure zersetzt Kochsalz und die so entstandenen Salzsäure und Chlor führen durch zu hohe Temperatur gebildetes Kupferoxyd und Kupferchlorür ebenfalls in Chlorid über.

Dies die Ueberführung in Chlorid durch chlorierende Röstung; von sonstigen Methoden sei der *Hunt-Douglas*prozess erwähnt, bei dem totgeröstete Erze mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kochsalz, d. h. mit Eisenchlorür behandelt werden. Das Kupferoxyd geht so in Kupferchlorid und -chlorür über:

$$3CuO + 2FeCl^2 = Fe^2O^3 + CuCl^2 + Cu^2Cl^2.$$

Das Chlorür ist in dem Kochsalz löslich; das Eisenchlorür wird beim Fällen des Kupfers mit Eisen regeneriert. — Kupfersulfide lassen sich nach dem *Dötsch*prozess direkt auf nassem Wege chlorieren durch Einwirkung von Eisenchlorid:

$$CuS + 2FeCl^3 = 2FeCl^2 + CuCl^2 + S$$

$$Cu_2S + 2FeCl^3 = 2FeCl^2 + Cu^2Cl^2 + S.$$

Das hiebei gebildete Eisenchlorür wird wieder in Eisenchlorid übergeführt.

Die gerösteten Erze etc. werden schliesslich systematisch ausgelaugt (s. Soda) und dann aus den so erhaltenen Lösungen, ebenso aus den Cementwässern, nachdem durch Stehen an der Luft ein Teil des Eisens als basisches Oxydsalz entfernt ist, das Kupfer als Metall durch Eisenabfälle, als Sulfid durch Schwefelwasserstoff oder als Oxyd durch Kalkmilch gefällt. In letzterem Falle entfernt man vorher durch fraktionierte Fällung das Eisen. Fällt man das Kupfer durch Eisen aus schwefelsaurer Lösung, so kann Eisenvitriol als Nebenprodukt gewonnen werden. — Schwefelkupfer und Kupferoxyd werden verschmolzen; das metallische Kupfer (Ce-

mentkupfer) wird von Eisen möglichst gereinigt und dann ebenfalls verschmolzen oder direkt raffiniert.

Die elektrolytischen Methoden sollen ebenso wie die Scheidung der Edelmetalle später im Zusammenhange besprochen werden.

Zink. Cadmium.

Produktion. Erze. Zink als Metall war den Alten unbekannt, dagegen benutzten sie messingartige, zinkhaltige Kupferlegierungen, aus Kupfer- und Zinkerzen gewonnen. Die Darstellung des Zinkes gelang in Europa erst im vorigen Jahrhundert; in Indien und China scheint es schon früher bekannt gewesen zu sein. — Die Galmeigruben der Vieille Montagne an der deutsch-belgischen Grenze wurden (behufs Darstellung von Messing) schon im 15. Jahrhundert ausgebeutet.

Gegenwärtig liefert Deutschland und Belgien das meiste Zink; die Weltproduktion betrug 1890: 343 265 engl. Tonnen, die Produktion Europas 283 245 und zwar:

rhein. Distrikt mit Belgien . . . ,	137 630	Tonnen
Schlesien	87 475	„
Grossbrittanien	29 145	„
Frankreich und Spanien	18 240	„ .

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika lieferten 60 020 Tonnen.

Zinkerze finden sich in Oberschlesien, Rheinland, Westphalen, Tirol, Kärnthen, Belgien, Frankreich, England, Spanien etc. und in Nordamerika. Bedeutung besitzen nur:

Zinkspath, edler Galmei $ZnCO^3$ mit 52% Zn;

Kieselzinkerz, Kieselgalmei $Zn^2SiO^4 . H^2O$ mit 53,8% Zn;

Zinkblende ZnS mit 67% Zink.

Für Nordamerika kommen noch Rotzinkerz ZnO mit 80% Zn und Franklinit $(ZnFe)O . Fe^2O^3$ in Betracht. — Auch zinkische Hüttenabfälle, besonders Gichtschwämme aus Hochöfen, Ofengalmei und Flugstaub werden mit verhüttet. — Mit dem Zink wird, da die meisten Zinkerze cadmiumhaltig sind, auch das Cadmium gewonnen.

Eigenschaften, Verwendung. Das Zink hat bläulichweisse Farbe und krystallinischen Bruch mit Metallglanz. Es ist ziemlich spröde bei gewöhnlicher Temperatur, lässt sich aber bei 100—150° gut walzen und ziehen; bei 200° wird es wieder spröde und lässt sich pulverisieren. Spez. Gew. 6,915; durch Walzen kann es auf 7,3 erhöht werden. Zink ist so weich, dass es die Feilen verschmiert, durch Walzen wird es härter. Seine Festigkeit ist gering. Schmp. 412°; Sdp. 1040° (nach

Andern 891 °); bei Rotglut lässt es sich aus geschlossenen Gefässen destillieren; die Dämpfe verbrennen an der Luft mit hellleuchtender Flamme zu Zinkoxyd (Zinkblumen, Zinkweiss etc). Zink lässt sich gut giessen und zu dünnen Blechen walzen, wobei durch das Walzen die Festigkeit gesteigert wird. An trockner Luft hält es sich glänzend, an feuchter Luft überzieht es sich mit Oxydhydrat, bezw. basischem Carbonat; dieser Ueberzug wirkt dann schützend. In luftfreiem Wasser bleibt das Zink blank. Es löst sich in Säuren und Alkalien.

Zink wird zur Fabrikation von Blechen und zu Guss, zum Ueberziehen von Eisenblech (Galvanisieren) u. s. w. verwendet; besonders wichtig ist seine Verwendung zu Messing, Neusilber etc. Was den Einfluss fremder Elemente betrifft, sei angeführt: Blei vermindert die Festigkeit, so dass Zink mit $1\frac{1}{2}$ % Pb nicht mehr gefalzt werden kann; doch verhindert es selbst bei 3 % das Walzen zu Blechen nicht. Eisen ist in den gewöhnlich vorhandenen geringen Mengen unschädlich; auch Cadmium scheint ohne Einfluss zu sein. Kupfer und Zinn machen härter und brüchig. Auch Arsen ist häufig in Spuren vorhanden.

Gewinnung des Zinks. Zink wird erhalten durch Reduktion des Oxydes unter gleichzeitiger Destillation. Das Zinkoxyd wird bei 12- bis 1300 °, also über dem Siedepunkt des Zinkes reduziert; dies wird in Dampfform gewonnen und muss geeignet kondensiert werden. Es setzen sich Zinkoxyd und Kohle zu Zink und Kohlenoxyd um; etwa gebildete Kohlensäure würde durch das Zink reduziert werden.

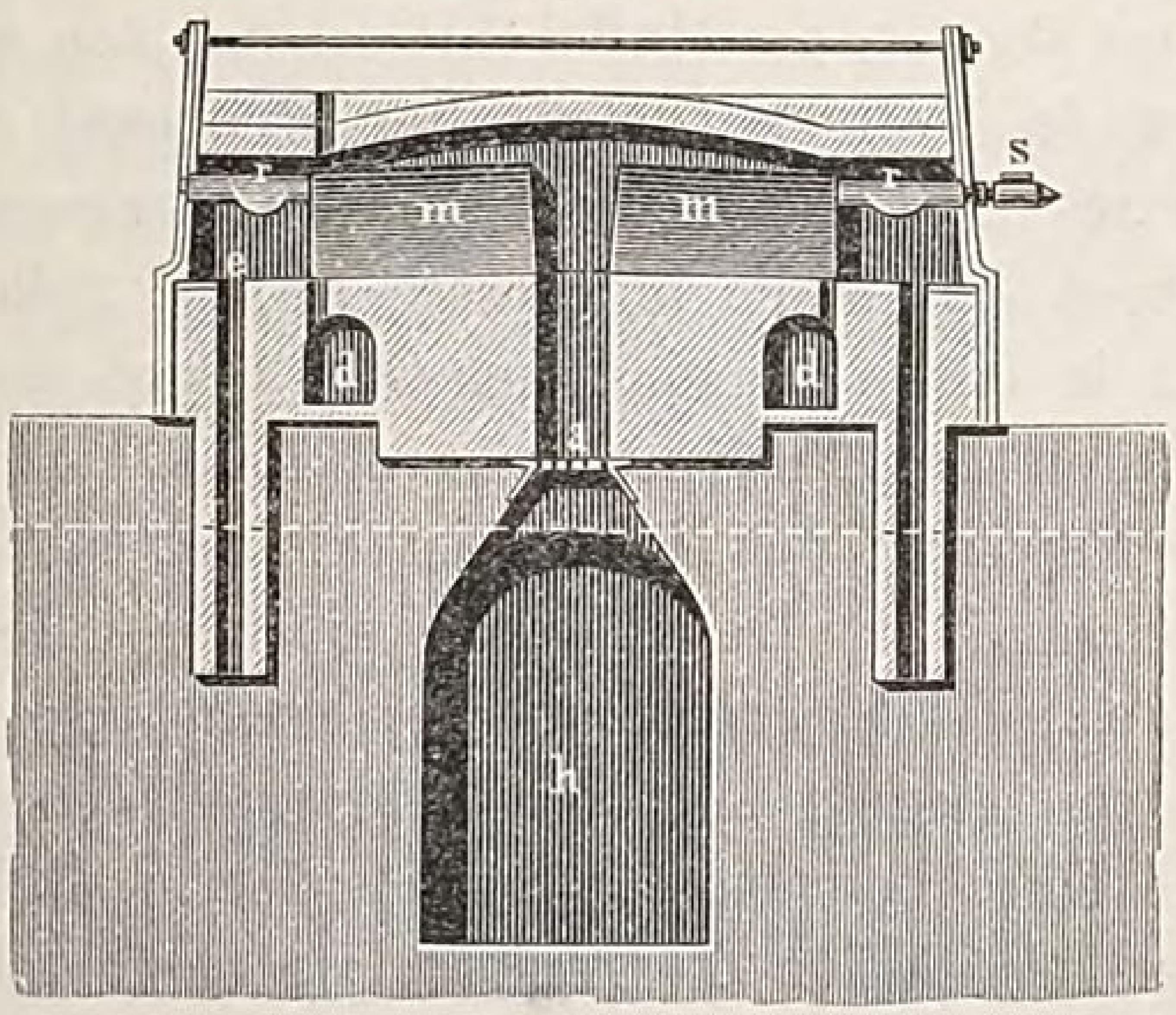
Galmei und Blende werden zunächst in Oxyd übergeführt. Der Galmei wird gebrannt, um Kohlensäure und Wasser auszutreiben; diese würden bei der Reduktion die Temperatur herabdrücken, auf die Zinkdämpfe oxydierend wirken und unter Umständen die Beschickung aus den Reduktionsgefässen schleudern. Das Brennen von Stückgalmei erfolgt meist in Schachtöfen, in denen Erz und Brennmaterial geschichtet werden; Erzklein und Schlieche werden in Flammöfen gebrannt. — Schwieriger ist das Rösten der Zinkblende; es entsteht hiebei einerseits Zinkoxyd und schweflige Säure, andrerseits Zinksulfat, das erst in sehr hoher Temperatur zersetzt wird. Im Röstprodukte zurückgebliebener Schwefel bedingt aber Zinkverlust; man rechnet auf 1 % Schwefel 1 % Zink als Verlust. Man röstet, um den Schwefel möglichst zu entfernen, zunächst z. B. Stückblende in Kiln's auf 8%, Schlieche in Gerstenhöfer'schen Oefen auf 6% ab. Dann wird zerkleinert und in Fortschaufelungsöfen totgeröstet (bis auf 1 % S) oder in *Hasenclever-Helbig*'schen oder *Liebig-Einhorn-*

schen Oefen (vgl. bei Schwefelsäure!). — Kieselgalmei wird als Pulver direkt durch Kohle reduziert, eventuell unter Zuschlag von Kalk.

Das Röstgut wird mit Kohle gemengt der Destillation unterworfen; Stückgalmei muss nach dem Brennen noch zerkleinert werden. Die Destillation erfolgt 1) in Muffeln (schlesischer Prozess); 2) in Röhren (belgischer Prozess); 3) in Tiegeln (englischer Prozess). Diese Prozesse sollen hier näher besprochen werden. Bemerkt sei vorher noch, dass die Gewinnung des Zinks im Hochofen bis jetzt nicht gelungen ist, da das Zink hier durch die Kohlensäure wieder oxydiert wird. Die elektrometallurgische Gewinnung von Zink soll später berührt werden.

Destillation in Muffeln (schlesischer Prozess). Beim schlesischen Verfahren wird das Zink aus Muffeln, die aus einem Gemenge von Thon und Chamotte angefertigt sind, destilliert. Einen Destillierofen mit abwärts gehender Flamme und mit Muffelvorlage zur Ansammlung des Zinks zeigt Fig. 39 *(Stölzel, Metallurgie)* im Querschnitt.

Fig. 39.



In einem oblongen Massiv sind 2 gleiche Oefen mit je 32 Muffeln aneinander gebaut; zwischen den beiden Oefen befindet sich die Esse; in jedem Ofen stehen 32 Muffeln, 16 auf jeder Seite desselben und je zwei in einer gemeinschaftlichen Nische. Die von dem Roste a aufsteigende Flamme umspült die Muffeln und entweicht abwärts durch Füchse in einen Sammelkanal d, der mit der Esse in Verbindung steht. e sind Kanäle, durch welche die Muffelrückstände in Gewölbe gestürzt werden, die das Hauptgewölbe h kreuzen. m Muffeln mit Vorsetzplatten zum Ausziehen der Rückstände; r Vorlage, thönerne Röhre mit

einer Ausbuchtung, in der sich das Zink in flüssigem Zustande kondensiert und aus denen man es von Zeit zu Zeit in vorgehaltene eiserne Löffel auskratzt. In die Mündung der Vorlagen werden kurze konische Zwischenröhren angebracht, auf welche man Allongen (Tuten) s zur Aufsammlung des Zinkstaubs aufsteckt; die nicht kondensierten Dämpfe entweichen durch eine Oeffnung in der Tute. (Bei der Verarbeitung bleihaltiger Erze sammelt sich das Blei im untern Teile des Bauchs der Vorlage und kann durch eine Oeffnung abgestochen werden.) — Bei den ältern Muffeln tropfte das Zink aus dem herabgebogenen Halse der Muffelvorlagen in Tropflöcher und erstarrte dort zu stalagmitischen Haufen. Neuerdings werden die Zinköfen mit Gasfeuerung unter Regeneration der Abfallhitze betrieben. Die gerösteten, zerkleinerten Erze werden mit 40—50% magerer Kohle oder Koks gemischt durch die Vorlage mittelst einer Ladeschippe in die Muffel gegeben und die Allonge aufgesetzt. Im Anfange, so lange die Vorlagen kalt sind, bildet sich Zinkstaub (Zinkpulver mit etwas Zinkoxyd), das sich in den Allongen sammelt, dann verdichtet sich in den Vorlagen flüssiges Zink. Nach etwa 24 Stunden ist die Destillation vollendet. Das flüssige Zink wird ausgekratzt, die Muffel entleert und von neuem beschickt.

Destillation in Röhren (belgischer Prozess) und in **Tiegeln (englischer Prozess).** Beim belgischen Prozess findet die Destillation in Röhren statt, die in grosser Anzahl reihenweise neben- und übereinander in einem gemeinsamen Ofen liegen und mit konischen Vorlagen und Tuten zur Ansammlung von Zink und Zinkstaub versehen sind. Die Kapazität der Röhren ist kleiner, als die der Muffeln; es verläuft sonach auch die Destillation rascher. — Bei dem veralteten englischen Prozess, der „destillatio per descensum“, standen in einem Ofen eine Reihe von Tiegeln mit durchbohrtem Boden und auflutierten Deckeln. In die Durchbohrungen wurden eiserne Röhren eingesetzt, durch die bei der Destillation die Zinkdämpfe nach unten gingen; das Zink sammelte sich in untergestellten Gefässen.

Raffination des Rohzinks. Das Rohzink, das in der Regel Blei, Eisen etc. in geringen Mengen enthält, wird davon in der Weise befreit, dass man es bei wenig über seinem Schmelzpunkte liegender Temperatur umschmilzt und dann in geschmolzenem Zustande mehrere Tage der Ruhe überlässt. Es scheiden sich die fremden Metalle oxydiert neben Zinkasche auf der Oberfläche ab und können durch Abschäumen entfernt werden; das Blei sinkt als spezifisch schwerer zu Boden, ins blei- und eisenhaltige Bodenzink, während das reine Zink davon abgeschöpft werden kann. Schmilzt man in eisernen

Kesseln, so nimmt das Zink leicht Eisen auf; deswegen raffiniert man jetzt in Flammöfen mit nach der einen Seite geneigter Sohle für 4—600 Ctr. Metall.

Zinkstaub, Zinkrauch, Cadmium. Der Zinkstaub findet z. T. als Reduktionsmittel in der chemischen Industrie Verwendung, z. T. wird er wieder mit dem Röstgute auf Zink verarbeitet. Das Hauptmaterial für die Cadmiumgewinnung ist der in den Vorlagen bei Verarbeitung des Oxyds auf Metall zuerst sich sammelnde braune Zinkrauch, der neben Zinkoxyd viel Cadmiumoxyd (bis zu 30%) enthält. Er wird mit Holzkohle in eisernen Retorten destilliert. Cadmium wird schon bei schwacher Rotglut aus dem Oxyd reduziert und geht zuerst über; es sammelt sich deshalb cadmiumreicheres Material in der Vorlage. Durch mehrmalige Reduktion und Destillation wird es mehr oder minder rein erhalten. — Auf nassem Wege lässt sich Cadmium vom Zink durch Behandeln mit ungenügenden Mengen verdünnter Salzsäure trennen; Cadmium und Blei bleiben ungelöst. Der Rückstand wird weiter an Cadmium angereichert und letzteres durch Destillation gewonnen.

Das Cadmium, im Jahre 1817 von *Stromeyer* und von *Hermann* entdeckt, ist ein weisses, ziemlich geschmeidiges Metall vom Schmzp. 320° und Sdp. 860° (720°?), das zur Darstellung von Cadmiumpräparaten, z. B. Schwefelcadmium (Cadmiumgelb), sowie von Legierungen mit niedrigen Schmelzpunkten Verwendung findet.

Zinn.

Produktion, Erze. Das Zinn war schon den Alten bekannt und wurde bereits sehr frühe zur Darstellung von Bronce benutzt. Jetzt liefern Cornwall, die Inseln Banca und Billiton, ferner Malacca und Australien das meiste Zinn. Von der cca 66 000 Tonnen betragenden Gesamtproduktion lieferten 1890:

Cornwall	9 500 Tonnen.
Banka	5 164 „
Billiton	5 600 „
Straits (Malacca)	27 460 „
Australien	5 713 „
Bolivia	1 800 „

Oesterreich liefert cca 500, Deutschland (Altenburg) cca 100 Tonnen.

Als Erz kommt nur der Zinnstein in Betracht, SnO^2 mit 78,6% Zinn. Findet sich als Bergzinnerz auf der ursprünglichen

Lagerstätte und als Seifenzinn abgeschwemmt in losen Körnern. Der Zinnstein ist gewöhnlich mit andern Mineralien, Verbindungen von Blei, Wismuth, Antimon, Arsen, Wolfram, Molybdän, Eisen, Kupfer etc. innig gemengt, so dass sehr umfangreiche Aufbereitungs- und Vorbereitungsarbeiten erfordert werden. Erze von $^1/_3$—$^1/_2$ Zinn werden zu einem Schliech mit 50—70% angereichert, wobei meist 20—30% des Metalls verloren gehen.

Eigenschaften, Verwendung. Zinn besitzt weisse, silberähnliche Farbe und starken Glanz, ist dehnbar, weich, wenig fest. Hat deutlich krystallinisches Gefüge; beim Biegen einer Zinnstange reiben sich die Kryställchen aneinander, und man vernimmt ein eigentümlich knisterndes Geräusch, das sog. Zinngeschrei. Spez. Gew. 7,29. Es wird bei 220° spröde und pulverisierbar und schmilzt bei 230°; siedet bei Weissglut. Das geschmolzene Zinn bedeckt sich mit einer grauen, oxydulhaltigen Haut (Zinngekrätze) und geht allmählich in Zinnoxyd (Zinnasche) über. Es lässt sich auswalzen, ausschlagen und giessen. War es vor dem Giessen zu stark erhitzt, so wird es rotbrüchig, wenn zu wenig erhitzt, kaltbrüchig. Zinn ist gegen Luft und Wasser beständig, auch gegen schwach saure oder schwach alkalische Lösungen. Löst sich in Salzsäure und Königswasser, wird von konzentrierter Schwefelsäure und von Salpetersäure, sowie von konzentrierter Kali- und Natronlauge angegriffen.

Zinn findet Verwendung zur Herstellung von Salzen, zum Verzinnen von Kupfer und Eisen, zu Gusswaren, Röhren, Destillierblasen u. s. w., sowie zur Herstellung von Zinnfolie und von Legierungen (Bronce etc.).

Bezüglich der Reinheit der Sorten ist zu erwähnen, dass die ostindischen Sorten, sowie das englische Kornzinn die reinsten sind, weil aus Seifenzinn hergestellt. Weniger rein sind die aus Bergzinn gewonnenen Sorten. Von dem Einflusse der fremden Elemente gilt Folgendes: Eisen macht das Zinn hart und spröde. Blei und Kupfer erhöhen die Festigkeit. Wismuth, Antimon und Arsen beeinträchtigen die Geschmeidigkeit. Wolfram und Molybdän sollen ohne schädlichen Einfluss sein. Blei und Arsen beeinträchtigen ausserdem die Farbe; auch wird die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren durch Blei verringert.

Vorbereitung des Erzes. Die Gewinnung des Zinns aus dem Zinnstein beruht auf einem reduzierenden Schmelzen mit Kohle. Zinnoxyd wird nun erst bei hoher Temperatur reduziert; deshalb werden auch die gewöhnlich in grösserer Menge vorhandenen, verunreinigenden Metalle mit reduziert und gehen ins Zinn über. Es ist sonach sorgfältige

Auf- und Vorbereitung der Erze erforderlich, um die fremden Bestandteile möglichst im Voraus zu entfernen. Die Gewinnung wird ferner durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxyds (als Base und als Säure), sowie durch die leichte Oxydierbarkeit des Metalles erschwert.

Die Vorbereitung der Erze besteht zunächst in sorgfältiger mechanischer Aufbereitung mit Pochen und Schlämmen, um die leichteren Teile, die Gangart, von den schwereren, dem Erz, zu trennen. Das aufbereitete Erz wird dann geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen und die zugehörigen Metalle zu oxydieren. Die Oxyde sind spezifisch leichter und können dann durch das wieder folgende Schlämmen besser entfernt werden, da Zinnoxyd hohes spezifisches Gewicht besitzt.

Nun folgt Behandlung mit verdünnter Salzsäure zur Lösung von Eisen-, Kupfer- und Wismuthoxyden. (Das in Lösung gegangene Wismuth wird als Oxychlorid durch Wasser gefällt und durch Schmelzen mit Kalk und Kohle als Metall gewonnen. Kupfer kann aus der Lösung durch Eisen gefällt werden.) Enthält das Erz Wolframit, der beim Zinnstein bleibt, da er fast gleiche Schwere besitzt, so wird das Erz nun noch mit Soda geschmolzen; es entsteht wolframsaures Natron, in Wasser löslich.

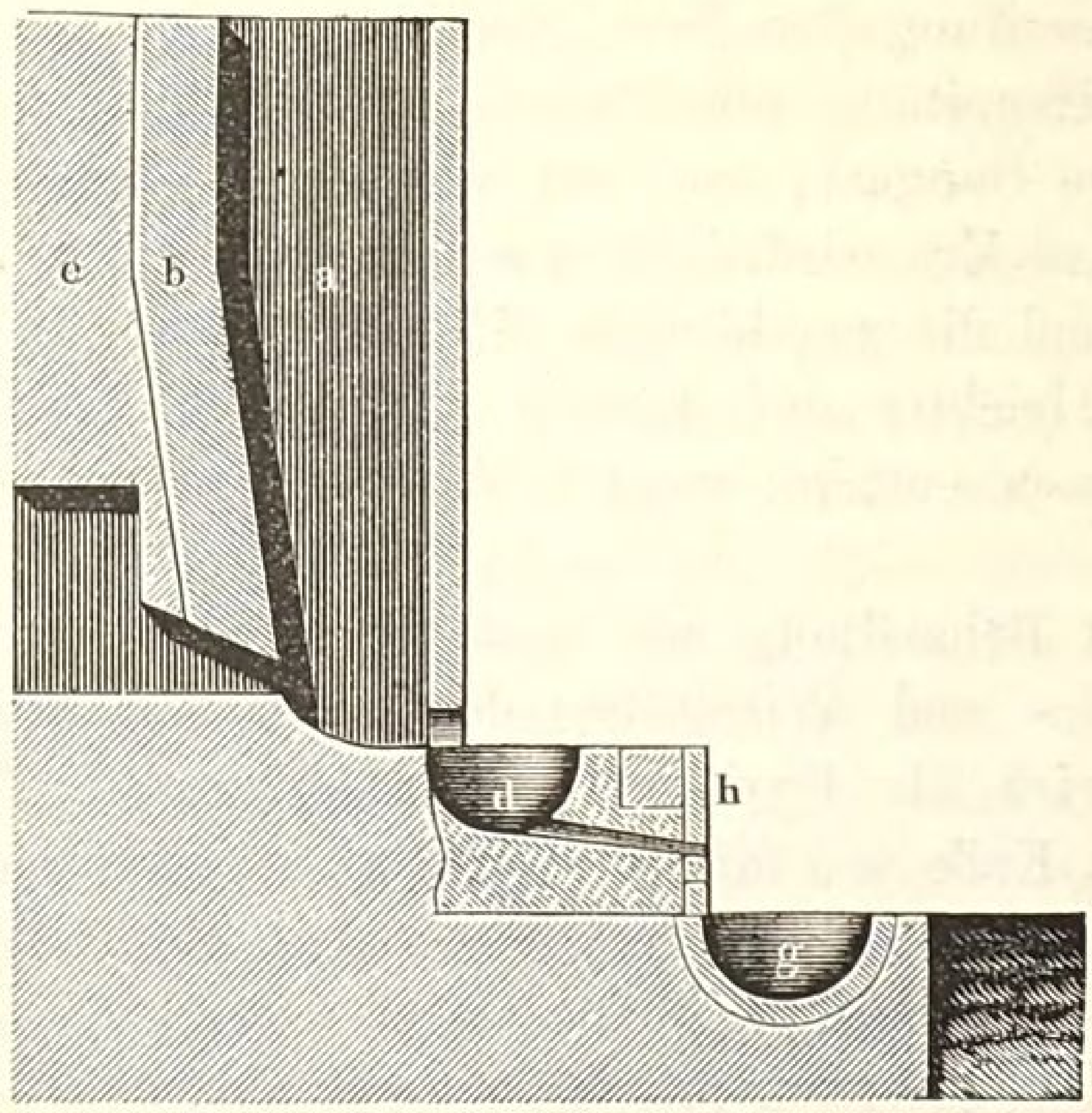
Verschmelzung der angereicherten Erze. Sind die Erze genügend angereichert und möglichst von fremden Bestandteilen gereinigt, so werden sie nach deutschem Verfahren in Schachtöfen oder nach englischem Verfahren in Flammöfen auf Zinn verschmolzen.

Einen zur Zinngewinnung dienenden Schachtofen (Spurofen mit offenem Auge) zeigt Fig. 40 *(Stölzel, Metallurgie)*. Der Schacht a ist cca 3 m hoch, mit unten geneigter Rückwand. b = Kernschacht; c = Rauhgemäuer. Die Ofensohle (Stein mit Gestübbe) fällt nach dem Vorheerde; die Schmelzprodukte fliessen rasch nach dem Vortiegel d ab. Haben sich hier Zinn und Schlacken gesondert, so werden die Schlacken über eine Schlackentrift abgezogen, das Zinn dagegen nach dem Stichtiegel g durch einen die Eisenplatte h durchsetzenden Kanal abgestochen. Der Ofen ist mit Flugstaubkammern verbunden.

In Altenburg werden in diesem Ofen in 24 Stunden 1600 kg Schlieche und 800 kg Schlacken mit 5,8 cbm Holzkohlen verschmolzen; man gewinnt etwas über die Hälfte der Schliechmenge an Zinn. Der Zinnverlust beträgt 13—15%, darunter 8—9% durch Verflüchtigung. Man schmilzt bei dunkelgehaltener Gicht, indem man von Viertelstunde zu Viertelstunde kleine Mengen der Beschickung und die nötige Kohle zugiebt, so dass der Ofen gefüllt bleibt. — Die Schlacken werden

teils wieder beim Schmelzen zugesetzt, teils beim sog. Schlackentreiben mit den sonstigen zinnhaltigen Abfällen auf Schlackenzinn verschmolzen.

Fig. 40.



Die Flammöfen sind im Allgemeinen zur Gewinnung des Zinns geeigneter: die Erze sind pulverförmig, Zinn wird hier nicht durch Gebläsewind oxydiert, die Schlacken scheiden sich besser, der Prozess ist leichter zu beaufsichtigen und kann durch Zusatz von Kohlepulver reguliert werden. In Cornwall besteht die Beschickung aus 20—25 Ctr. Schliech (mit cca 70% Sn) mit 1/4—1/5 Steinkohlenklein oder Anthracit. Man schmilzt bei geschlossenen Thüren ein unter bisweiligem Durchrühren, verstärkt das Feuer und zieht unter Aufstreuen von Kohle die Schlacke wiederholt ab. Nach 6—8 Stunden wird das Zinn in einem Vortiegel abgestochen; hat es sich da von Schlacken etc. getrennt, so wird es ausgekellt. — Man erhält auf 100 kg Schliech 60 kg Rohzinn bei 110—120 kg Steinkohleverbrauch.

Raffination des Rohzinns. Das Reinigen des Rohzinnes geschieht durch Saigerung, der sich beim Flammofen noch das Polen anschliesst.

Das deutsche Saigerverfahren oder Pauschen wird so ausgeführt, dass man das Zinn aus den Stichheerden ausschöpft und auf dem Pauschheerde durch glühende Kohlen hindurch über eine schwach geneigte eiserne Platte herunterfliessen lässt. Es bleiben zwischen den Kohlen strengflüssige Legierungen (Zinn und Eisen enthaltend) zurück,

die sog. Saigerdörner, das Zinn fliesst ab und sammelt sich im Sumpfe. Es wird zu Blöcken oder Stangen gegossen.

Das englische Verfahren saigert in einem Flammofen; dann folgt das Polen, Rühren mit Stangen grünen Holzes, im Läuterkessel. Es findet Oxydation der fremden Metalle statt, die sich in dem die Oberfläche bedeckenden Poldreck (Krätze, viel Zinnoxyd enthaltend) ansammeln. Man lässt dann in der Hitze stehen: die schwereren Metalle sinken zu Boden. In der oberen Schicht haben wir das reinste Zinn (refined blocktin), in den mittleren weniger reines Zinn; die untersten Schichten gehen zum Saigern zurück.

Die Saigerdörner und der Poldreck, sowie die den Saigerdörnern ähnlichen Härtlinge, die sich im Ofen und Vorheerd bei der Zinngewinnung, besonders beim Schlackentreiben absetzen, gehen zum Zinnschmelzen zurück.

Blei.

Produktion, Erze. Das Blei gehört zu den am längsten bekannten Metallen. Erwähnenswert sind die im Altertum in Attika betriebenen Bergwerke von Laurion, die Blei und Silber lieferten, und deren Schlacken jetzt wieder verarbeitet werden. Auch aus Spanien bezogen die Alten viel Blei. Heutzutage stehen in der Bleiproduktion die Vereinigten Staaten Nordamerikas voran, dann folgen Spanien, Deutschland, Grossbrittannien, Griechenland, Italien u. s. w. Im Jahre 1891 wurde die Weltproduktion auf 480 000 Tonnen geschätzt; die Vereinigten Staaten lieferten hievon 186 400 T., Spanien 163 800 T., Deutschland 98 191 T.

Von Bleierzen kommt hauptsächlich nur der Bleiglanz, PbS mit 86,6 % Pb, in Betracht, immer silberhaltig. Er erhält zuweilen Spuren, häufig 0,01—0,03 %, aber auch bis zu mehreren Prozenten Silber. Dann werden mit dem Bleiglanz zusammen noch Weissbleierz, $PbCO^3$ mit 70,5 % Pb, und Vitriolbleierz, $PbSO^4$ mit 68,3%, verhüttet. Die übrigen Bleierze sind ohne technische Bedeutung. — Auch die bei Hüttenprozessen abfallende Bleiglätte gelangt wieder zur Verhüttung.

Eigenschaften, Verwendung. Das Blei besitzt weisse, ins Graublaue stechende Farbe und Glanz, läuft aber rasch an und wird mattgrau (durch Bildung von Suboxyd Pb^2O?). Zeigt Neigung zur Krystallisation, wovon beim Pattinsonieren Gebrauch gemacht wird. Es ist sehr weich, lässt sich ritzen und schneiden; ist dehnbar und lässt

sich ausschlagen und walzen. Spez. Gew. 11,37. Schmp. 334 °. Beim Schmelzen bedeckt es sich an der Luft mit einer Haut von Suboxyd (?) (Bleiasche), geht dann in Bleioxyd und schliesslich in Mennige über. Das Bleioxyd, das sich bildet, ist entweder Massicot oder Glätte. Ersteres entsteht, wenn das Oxyd unter seinem Schmelzpunkte sich bildet; geschmolzen und erstarrt bildet es die krystallinische Glätte, die nach der Farbe als Gold-, Silber- und rote Glätte bezeichnet wird. — Blei wird von reinem Wasser nicht angegriffen, wohl aber bei Gegenwart von Kohlensäure und Salzen. Es ist in Salpetersäure leicht, in Salzsäure und Schwefelsäure kaum löslich.

Blei wird in Form von Platten zu Pfannen für Schwefelsäurekonzentration etc., zum Auskleiden der Bleikammern benutzt, wobei es in der Wasserstoffflamme gelötet wird ohne Lot (autogene Lötung). Es dient zum Giessen von Kugeln und lässt sich auch zu Röhren pressen, die bei Wasserleitungen besonders Verwendung finden. Findet ferner in den Hütten beim Verbleien des Silbers und Goldes, sowie zur Gewinnung von Legierungen Verwendung; auch zur Darstellung von Bleipräparaten (Bleiweiss, Mennige u. s. w.) wird es benutzt.

Es sei daran erinnert, dass im Handel unterschieden wird zwischen Weichblei, durch Raffinationsprozesse oder aus Glätte durch Reduktion erhalten, und Hartblei, Antimonlegierung bei Verarbeitung antimonhaltiger Erze gewonnen. Werkblei ist das silberhaltige Blei, das aus silberhaltigen Erzen zunächst erhalten wird und dann zum Abtreiben kommt. — Fremde Elemente: Antimon, Arsen, Wismut, sowie Schwefel und Bleioxyd erhöhen die Härte, vermindern die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit des Bleies. Kupfergehalt ist bei der Verarbeitung auf Bleiweiss und Mennige, sowie in der Glasfabrikation störend.

Gewinnungsarten. Bei Gewinnung des Bleies aus Bleiglanz wird zuerst ein unreines Werkblei (mit Gold, Silber, Kupfer etc.) dargestellt und dieses dann raffiniert. Das Werkblei wird erhalten durch Niederschlagsarbeit oder Röstarbeit.

Bei der Niederschlagsarbeit wird der Bleiglanz einem solvierenden Schmelzen bei Gegenwart von Eisen unterworfen; es setzen sich Bleiglanz und Eisen in Schwefeleisen und Blei um:

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Bei der Röstarbeit sind zu unterscheiden Röstreaktion und Röstreduktion.

Bei der Röstreaktion werden die Erze nur halbtot geröstet, d. h. das Bleisulfid nur zum Teil in Bleioxyd und Bleisulfat überge-

führt; setzt man diese bei höherer Temperatur mit dem Bleisulfid in Reaktion, so entsteht neben schwefliger Säure Blei:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$$

$$PbS + PbSO^4 = 2Pb + 2SO^2.$$

Bei der Röstreduktion wird totgeröstet, d. h. möglichst alles Bleisulfid in Bleioxyd übergeführt, und das gebildete Oxyd mit Kohle reduziert.

Die Niederschlagsarbeit wird für Erze gewählt, die neben erdiger Gangart wenig fremde Schwefelmetalle enthalten, Röstreaktion für reine Erze, möglichst frei von fremden Schwefelmetallen und Gangart, besonders frei von Kieselsäure, Röstreduktion für unreine Erze mit viel fremden Schwefelmetallen und viel Kieselsäure. Ferner sei erwähnt, dass diese Prozesse auch kombiniert werden.

Die Raffination des Werkbleies ist entweder mit der Entsilberung verbunden oder geschieht durch Saigern, Polen oder oxydierendes Schmelzen.

Oxydische Erze werden meist mit dem Bleiglanz zusammen verschmolzen. Die beim Abtreiben des Werkbleies erhaltene Glätte wird durch ein reduzierendes Schmelzen mit Kohle, das Glättfrischen, zu Blei (Frischblei) in Heerd-, Schacht- oder Flammöfen reduziert.

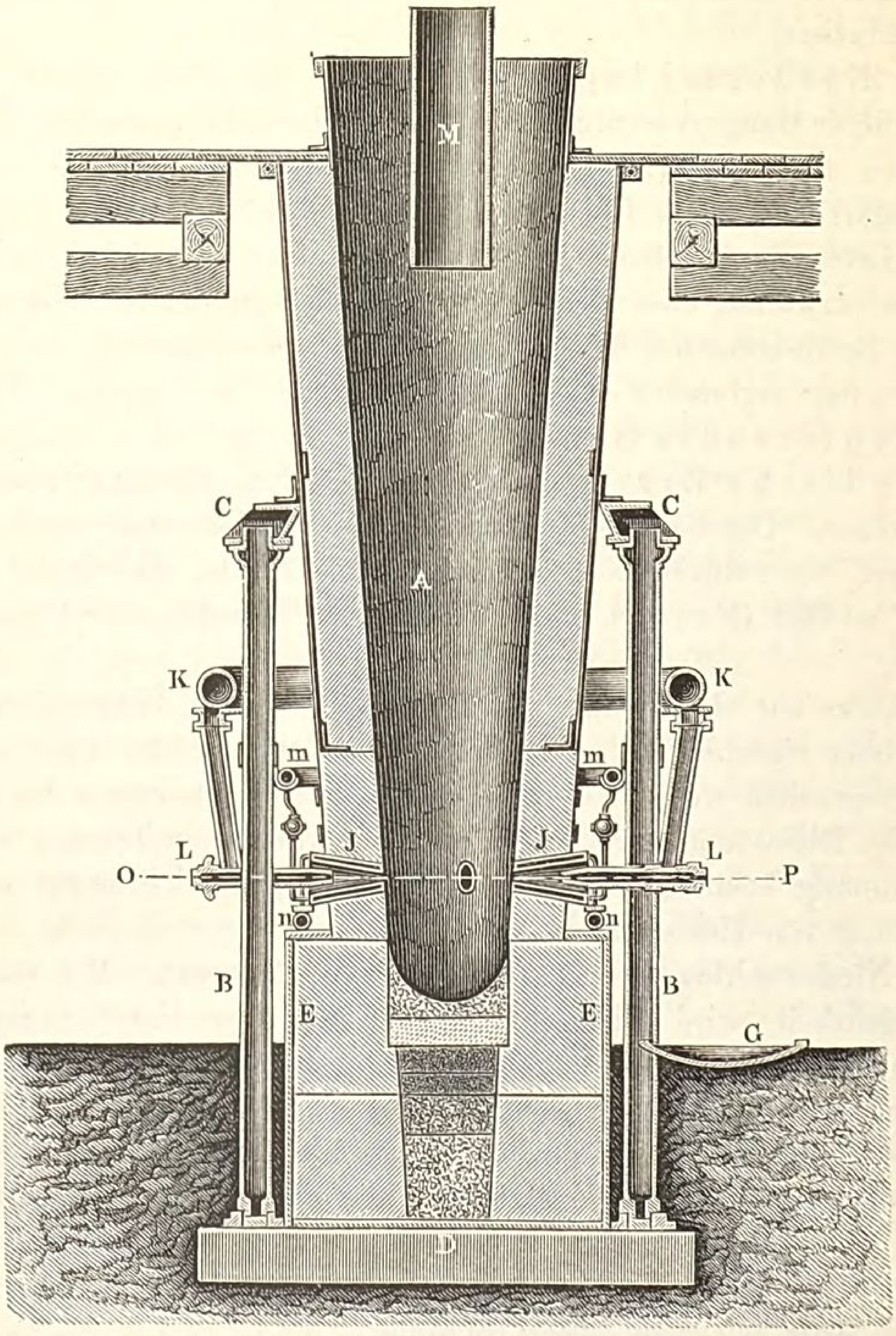
Prozesse zur Gewinnung von Blei auf nassem Wege sind nicht üblich; über einschlägige elektrometallurgische Prozesse soll später gesprochen werden. — Erwähnt sei noch, dass wegen der Flüchtigkeit des Bleies und der schädlichen Einwirkung der Dämpfe die zur Bleigewinnung benutzten Oefen mit Verdichtungsvorrichtungen zur Zurückhaltung von Hüttenrauch (und Flugstaub) versehen sind.

I. Niederschlagsarbeit (Oberharzer Prozess). Bei der Niederschlagsarbeit wird Bleiglanz mit Eisen oder eisenhaltigen Zuschlägen (Eisenoxyden, eisenreichen Schlacken, Kiesabbränden etc.) in Schachtöfen mit Koks niedergeschmolzen. Metallisches Eisen setzt sich direkt mit Schwefelblei um, wie angegeben; Eisenoxyde etc. werden z. T. reduziert, und das so erzielte fein verteilte Eisen tritt in Wirkung, z. T. entsteht Oxydul, das den Uebergang von Bleioxyd in die Schlacke verhindert. Auch der in den Erzen enthaltene oder zugeschlagene Kalk wirkt in dieser Richtung.

Ein neuerer 4förmiger Rundschachtofen, wie er im Oberharz jetzt statt der älteren Sumpföfen bei Verarbeitung der dortigen Erze (Bleiglanz mit Kupferkies etc.) in Verwendung steht, ist in Fig. 41 u. 42 (*Stölzel, Metallurgie*) abgebildet. A ist der Ofenschacht, B

sind Säulen für den Tragring C. D ist der Sohlstein mit gusseiserner Platte, E ein eisener Blechring mit Ausmauerung. Unter der Gestübbesohle finden sich Lagen von Quarz, Ziegeln, Lehm und zu unterst Schlacken. F Vorheerd mit Stichtiegel G und Schlackentrift H. J vier

Fig. 41.

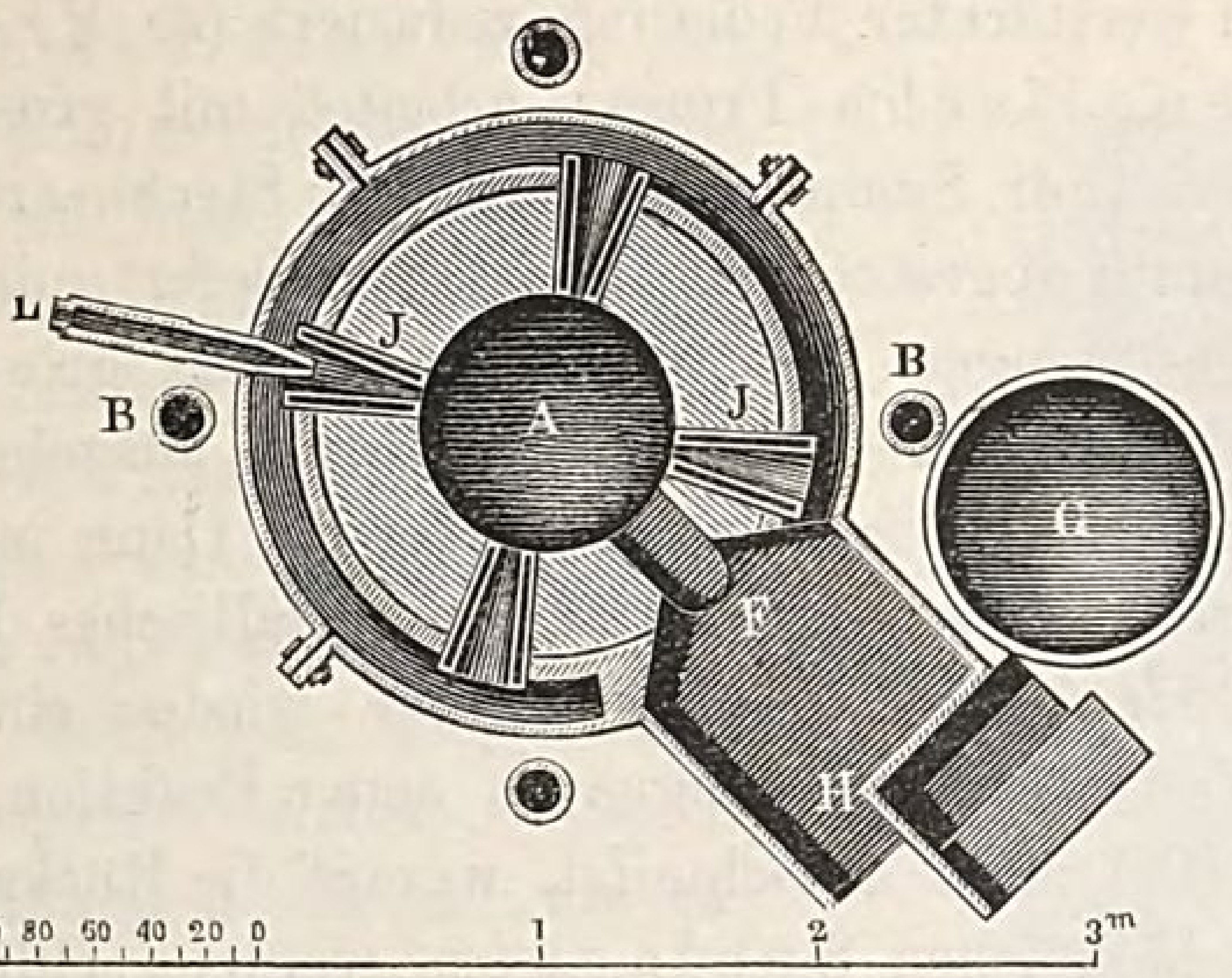


Wasserformen mit Zulauf m und Ablauf n. K Windleitung, L Düsen, M Zentralrohr in der Gicht zur Ableitung der Ofengase zu den Flugstaubkammern.

Man erhält beim Niederschmelzen neben den Schlacken Werk-

blei und Bleistein (Schwefeleisen verbunden mit Blei-, Silber-, Kupfersulfiden). Das Werkblei geht zur Entsilberung; der geröstete Stein wird wieder beim Erzschmelzen zugeschlagen. Hat sich

Fig. 42.



der Kupfergehalt im Stein allmählich angereichert, so folgt Verschmelzen auf Kupferstein und Verarbeitung auf Kupfer.

II. Röstreaktion (Kärnthner, englischer, Tarnowitzer Prozess). Bei der Röstreaktion haben wir 3 Arbeitsperioden zu unterscheiden:

1) Die Röstperiode, in der die Erze im Flammofen bei langsam steigender Temperatur und bei geöffneter Ofenthüre durch partielles Rösten in ein zur Reaktion geeignetes Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unzersetztem Bleisulfid übergeführt werden. (Mehr als 4—5 % Kieselsäure haltende Erze liefern hiebei zuviel Bleisilikat.)

2) Die Reaktions- oder Rührperiode, in der bei geschlossener Thüre und gesteigerter Temperatur, die jedoch nicht bis zum Schmelzen geht, unter Durchmischung (Rühren) durch Einwirkung von Oxyd und Sulfat auf das Sulfid metallisches Blei entsteht. (Fremde Sulfide begünstigen die Bildung eines Steines, der viel Blei zurückhält.)

3) Die Rückstands- oder Pressperiode, in welcher nach dem Ausfliessen des reduzierten Bleies der wieder oxydreich gewordene Rückstand durch aufgestreute Kohle reduziert wird.

Betrachten wir nun die 3 üblichen Prozesse getrennt:

a) Beim *Kärnthner*-Prozess wird mit kleinen Chargen bei möglichst niedriger Temperatur in kleinen Flammöfen mit geneigtem Heerd gearbeitet. Es wird so sehr reines Blei bei geringen Verlusten erzielt; die Produktion ist aber gering und erfordert viel Brennmaterial. Die Chargen werden durch die Arbeitsthür eingetragen und 3 Stunden zur Röstung erhitzt,

bis sich Bleitropfen (Jungfernblei) bilden. Dann wird die Temperatur gesteigert und gerührt; das sich durch die nun eintretende Reaktion bildende Blei (Rührblei) fliesst in einen Kessel ab (5—6 Stunden). Schliesslich wird das entstandene Bleioxyd durch Zugabe von Kohle bei verstärkter Feuerung reduziert (zu Pressblei).

b) Der englische Prozess arbeitet mit grossen Chargen in grösseren Oefen (mit Sumpf im Heerd und Stechheerd zur Aufnahme des aus dem Sumpf abgestochenen Bleies); er liefert mit weniger Brennmaterial grosse Mengen Blei niederer Güte bei grossem Bleiverlust. Das Erz wird auf den rotglühenden Heerd ausgebreitet und unter Wenden (Krählen) 1½ Stunden geröstet. Dann wird die Temperatur gesteigert, so dass durch Reaktion metallisches Blei ausschmilzt (½ Stunde). Man lässt die Temperatur wieder sinken und röstet wieder, lässt dann die Hitze steigen zu neuer Reaktion, und wiederholt dies, bis kein Blei mehr ausschmilzt, worauf die Rückstandsperiode beginnt. — Die bleireichen Schlacken werden schliesslich auf niedrigem Gebläseheerd, dem englischen Schlackenheerd, auf Blei und Schlacke verschmolzen.

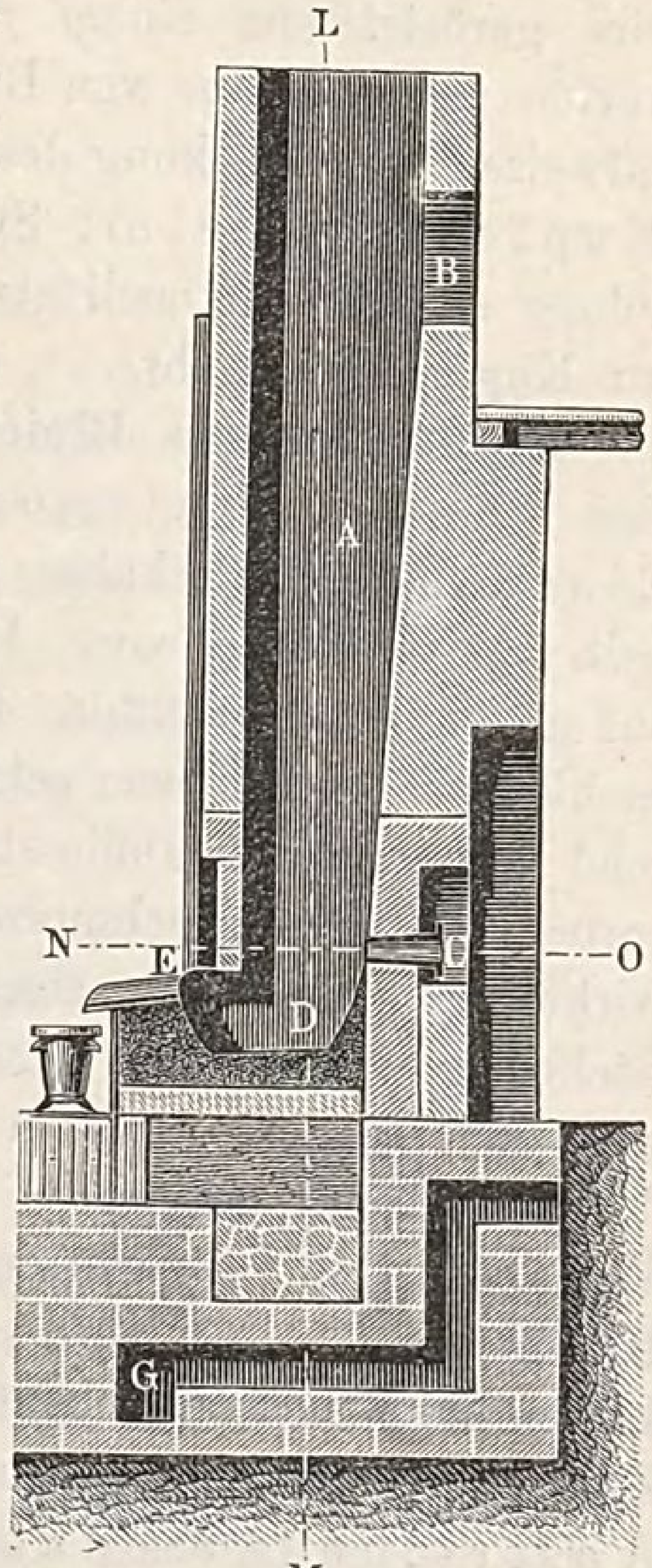
c) Der Tarnowitzer Prozess röstet grosse Chargen bei niedriger Temperatur und gewinnt durch die Reaktion grosse Mengen reinen Bleies; dann werden die Rückstände, die noch viel Blei enthalten, zur Vermeidung der hier im Flammofen eintretenden Bleiverluste, im Schachtofen verschmolzen.

III. Röstreduktion (ordinäre Bleiarbeit). Beim Röstreduktionsprozesse handelt es sich zunächst darum, das Erz durch Röstung mehr oder weniger vollständig in Oxyd überzuführen, das dann reduziert werden soll. Das beim Rösten immer sich bildende Bleisulfat giebt bei der Reduktion zur Bildung eines Steines Veranlassung, der Kupfer etc. aufnimmt. Sollen kupferhaltige Erze verschmolzen werden, begünstigt man die Steinbildung dadurch, dass man die Bildung des Bleisulfates zulässt; bei kupferfreien Erzen sucht man dagegen der Steinbildung dadurch zu begegnen, dass man beim Rösten Kieselsäure zuschlägt und die Temperatur steigert. Es wird so das Bleisulfat in Silicat übergeführt, aus dem später beim reduzierend-solvierenden Schmelzen durch Eisenoxyde das Bleioxyd in Freiheit gesetzt und der Reduktion zugänglich gemacht wird.

Das Rösten geschieht in Haufen und Stadeln, *Gerstenhöfer*'schen Oefen, Schacht- und Flammöfen, am besten in letzteren, und hier haben sich wieder die sog. Fortschaufelungsöfen am besten bewährt. Diese haben einen langen Heerd, auf dessen hinterem Ende das Erz

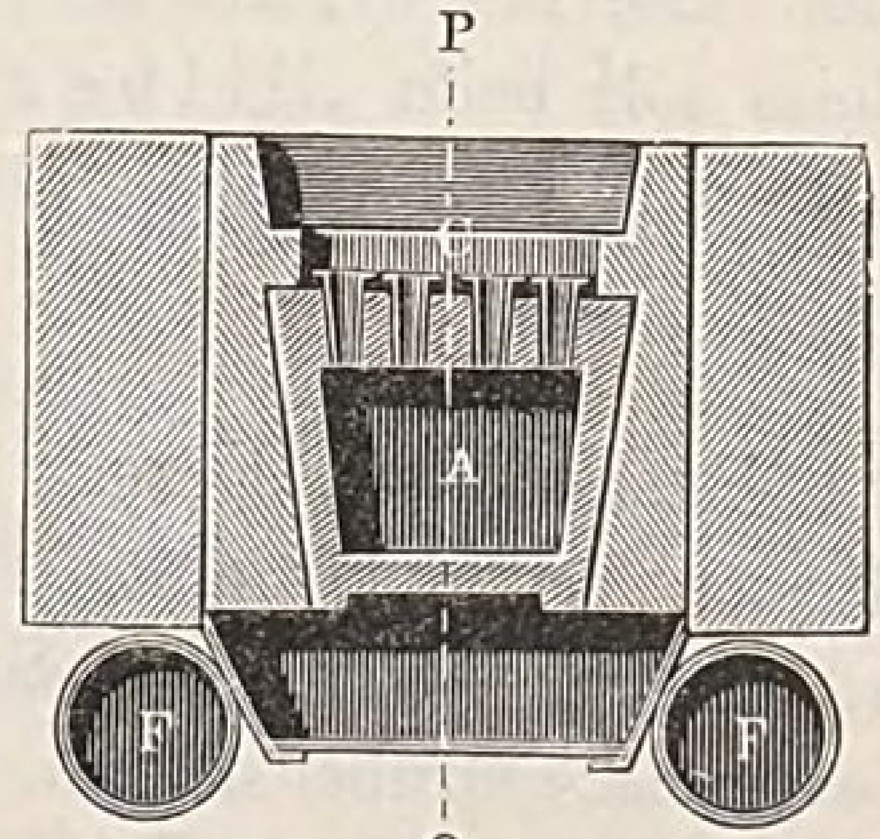
aufgegeben und dann allmählich bis zur vornliegenden Feuerbrücke hin geschaufelt wird. Das Erz rückt so in immer heissere Partien des Ofens vor, erleidet also bei guter Ausnutzung des Brennmaterials sehr vollständige Röstung. Beim Sinter- und Schlackenrösten leitet man den Prozess so, dass eine gefrittete oder schlackige Masse entsteht, beim Staubrösten (für silberreiche Erze) dagegen in der Weise, dass das Röstgut pulverförmig bleibt.

Fig. 43.



Das geröstete Erz wird nun im Schachtofen einem reduzierend - solvierenden Schmelzen unterworfen mit Koks und Zuschlägen, Schlacken und Hüttenprodukten der eigenen Arbeit, Kiesabbränden zur Zerlegung des Bleisilicats etc. Von gebräuchlichen Schachtöfen sei der als Tiegelofen zugestellte *Stolberger* Ofen und der jetzt meist gebräuchliche *Pilz*'sche Ofen erwähnt. Letzterer ist schon (Fig. 35) früher besprochen; ersteren zeigen Fig. 43 und 44 *(Muspratt)*. A ist der nach oben sich etwas erweiternde Schacht, trapezoidisch, mit Aufgabeöffnung B. C sind vier Wasserformen, in der Rückwand liegend. D Heerdtiegel aus Thon und Kokspulver. E Schlackenauge mit eiserner Rinne zum Abfluss der Schlacke nach dem Schlackentopfe. F zwei Stichheerde in der Hüttensohle, nach denen durch 2 im Gestübbe angebrachte Stichöffnungen Blei und Bleistein aus dem Ofentiegel zeitweise abgestochen werden. G = Feuchtigkeitsabzug.

Fig. 44.



Wenn der Ofen angeheizt ist, werden Beschickung und Koks in kleinen Chargen aufgegeben; Erz und Zuschläge aussen, Koks in der Mitte. Die Schlacke fliesst durch die Rinne in die Töpfe kontinuierlich ab, das Blei nebst Bleistein und zuweilen (bei Gegenwart von Nickel und Kobalt neben Arsen) gebildeter Speise wird in die Stichheerde oder in fahrbare Heerde ab-

gestochen. Beim Absetzen sondern sie sich so, dass Stein oben, Blei unten und Speise in der Mitte sich findet. Der Stein wird nach dem Erstarren abgehoben, das Blei in Formen gekellt. — Der Bleistein (Schwefeleisen mit Schwefelblei, -kupfer und -silber) wird geröstet und einem reduzierend-solvierenden Schmelzen unterworfen unter Zugabe von Blei- und Kupferschlacken. Man erhält unter teilweiser Verschlackung des Eisens Werkblei und kupferreicheren Stein (Kupferbleistein); Silber geht ins Werkblei. Durch Wiederholung erhält man noch etwas Blei und einen Kupferstein, der zur Kupferarbeit geht.

Raffination des Bleies. Die Verunreinigungen des rohen Bleies sind Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth und Schwefel; Eisen und Zink haben geringe Verwandtschaft und kommen deshalb nur in Spuren vor. Durch Saigern, langsames Einschmelzen auf geneigter Heerdsohle, kann besonders Kupfer entfernt werden; es bleibt in den schwer schmelzbaren Anteilen, den Dörnern, während das reine Blei abfliesst; die Dörner halten auch den Schwefel zurück. Wird in geschmolzenes Blei eine Holzstange eingeführt, so bewirkt dies Polen ein starkes Aufsprudeln und Vermehrung der Oberflächenoxydation; auch der Wasserdampf wirkt hiebei oxydierend. Es wird so besonders Arsen und Antimon in den Poldreck auf der Oberfläche getrieben und kann entfernt werden. Polen mit Wasserdampf wirkt energischer; der Dampf wird ins geschmolzene Blei geleitet. — Oxydierendes Schmelzen (Schmelzen bei Luftzufuhr) entfernt ebenfalls besonders Arsen, Antimon und Zinn unter Bildung der betreffenden Bleisalze (Arseniat etc.), die als Abstriche (Arsenabstrich etc.) vom reinen Blei abgezogen werden können. — Wismuth bleibt immer nebst dem Silber beim Blei. Die mit der Entsilberung verbundene Raffination des Werkbleies soll beim „Silber“ besprochen werden.

Silber.

Produktion, Erze. Silber ist neben Gold schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Griechen und Römer bezogen Silber aus Laurion (Attika) und Spanien, wozu für die Römer später auch deutsche Gruben traten. Die Entdeckung Amerikas eröffnete die sehr reichen südamerikanischen und mexikanischen Gruben; von Mitte dieses Jahrhunderts beginnt die grosse Silberproduktion der Vereinigten

Staaten. Man schätzte die Silberproduktion um 1884 auf 2 770 610 Mill. Kilogr., davon fallen auf

Vereinigte Staaten	1 174 205 kg
Mexico	655 868 „
Bolivia	384 985 „
Deutschland	248 115 „
Chile	128 106 „
Oesterreich-Ungarn	49 424 „
Peru	45 909 „
Japan	21 121 „ .

Im Jahre 1890 lieferte Deutschland 402 900 kg.

Silber gehört zu den Metallen, die *gediegen* und *vererzt* vorkommen. Das *gediegene Silber* kommt zuweilen deutlich krystallisiert, meist dendritisch vor, enthält fast immer fremde Metalle, mitunter beträchlich Gold. Von *Erzen* seien angeführt: *Silberamalgam*, von wechselnder Zusammensetzung, *Antimonsilber*, *Arsensilber*, ferner ohne Bedeutung *Wismuthsilber* und *Tellursilber* (Ag^2Te). Von Bedeutung sind die *geschwefelten* Erze:

Silberglanz (Glaserz) Ag^2S	mit 87,1 % Ag.
Sprödglaserz $5Ag^2S . Sb^2S^3$	„ 68,4 „ „
dunkles Rotgültigerz $3Ag^2S . Sb^2S^3$	„ 59,8 „ „
lichtes Rotgültigerz $3Ag^2S . As^2S^3$	„ 65,4 „ „
Miargyrit $Ag^2S . Sb^2S^3$	„ 36,9 „ „
Polybasit $9(AgCu)^2S . (SbAs)^2S^3$	64,3—72,4 „ „

Hiezu kommt *Fahlerz* (s. pag. 181), das zuweilen hohen *Silbergehalt* (bis 21 %) besitzt, besonders als *Antimonfahlerz*. Ferner sind anzuführen, besonders für Amerika, die *Silberhaloide* oder *Kerate*: *Hornsilber* AgCl mit 75,3 % Ag, Brom- und Jodsilber.

Ferner kommt, wie schon erwähnt, als silberhaltig der *Bleiglanz* in Betracht, dann *Zinkblende*, *Kupfererze*, *Schwefelkies* (z. B. der Riotintokies), *Nickel-*, *Kobalt-*, *Wismutherze* etc.

Der *Silbergehalt* der Erze etc. wird meist durch *Kupellation* bestimmt.

Eigenschaften, Verwendung. Silber ist rein weiss und von starkem Glanz, der besonders beim Polieren hervortritt. (Das fein verteilte Silber ist ein graues Pulver.) Wird als edles Metall von den Atmosphärilien nicht angegriffen; an schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich durch Bildung von Schwefelsilber. Selbst in geschmolzenem Zustande oxydiert es sich nicht, absorbiert aber beim Schmelzen Sauerstoff, den es beim Erstarren mit lebhaftem Geräusch (*Spratzen*) wieder ausstösst. Besitzt nächst dem Gold die grösste Dehnbarkeit;

lässt sich auswalzen und bis zu Blattsilber ausschlagen. Festigkeit und Härte sind etwas grösser, als beim Kupfer. Schmp. 1000°; bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Sp. Gew. 10,5. Wird von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Bildet mit andern Metallen: Kupfer, Gold etc. Legierungen; die fremden Metalle verringern im Allgemeinen die Dehnbarkeit, nur Kupfer und Gold wirken hier nicht schädlich.

Wird viel zur Darstellung von Silbernitrat (Silbersalpeter) für photographische und andere Zwecke und besonders in Legierung mit Kupfer zu Münzen, Schmuckwaren etc. verwendet.

Gewinnung. Die Silbererze werden selten direkt verschmolzen; gewöhnlich erfolgt das Silber

1) durch Verbleiung (Herstellung von silberhaltigem Blei und Gewinnung des Silbers aus demselben);
2) durch Amalgamation (Ueberführung in Silberamalgam und Abdestillieren des Quecksilbers);
3) durch Lösen und Fällen (Ueberführen in lösliche Verbindungen und Fällen aus wässeriger Lösung).

Verbleit werden Silbererze und silberhaltige Erze; die Amalgamation greift besonders bei silberarmen Erzen Platz und dort, wo es an bleiischen Zuschlägen fehlt; die Löseprozesse finden hauptsächlich für Kupferstein, Schwarzkupfer, geröstete Kiese u. s. w. Anwendung. — Zum Schlusse folgt Raffination des Silbers. Enthalten die Erze Gold, so ist das Silber güldisch und geht in die Gold- und Silberscheidung.

I. Verbleiung. Die Verbleiung beruht auf Bildung eines silberhaltigen Werkbleies und auf Entsilberung desselben. Silberreiche Erze werden durch Eintränken verbleit, d. h. sie werden in der Regel (während des Abtreibens) in schmelzendes Blei eingetragen. Metallisches Silber wird direkt gelöst; Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen werden durch beim Schmelzen auf der Oberfläche sich bildende Glätte zerlegt, auch durch etwa zugesetztes Eisen entschwefelt. Das Silber geht ins Blei; Arsen und Antimon (als Arseniat und Antimoniat) in die Glätte.

$$Ag^2S + 2PbO = Ag^2 + Pb^2 + SO^2$$
$$Ag^2S + Pb = Ag^2 + PbS$$
$$Ag^2S + Fe = Ag^2 + FeS \text{ u. s. w.}$$

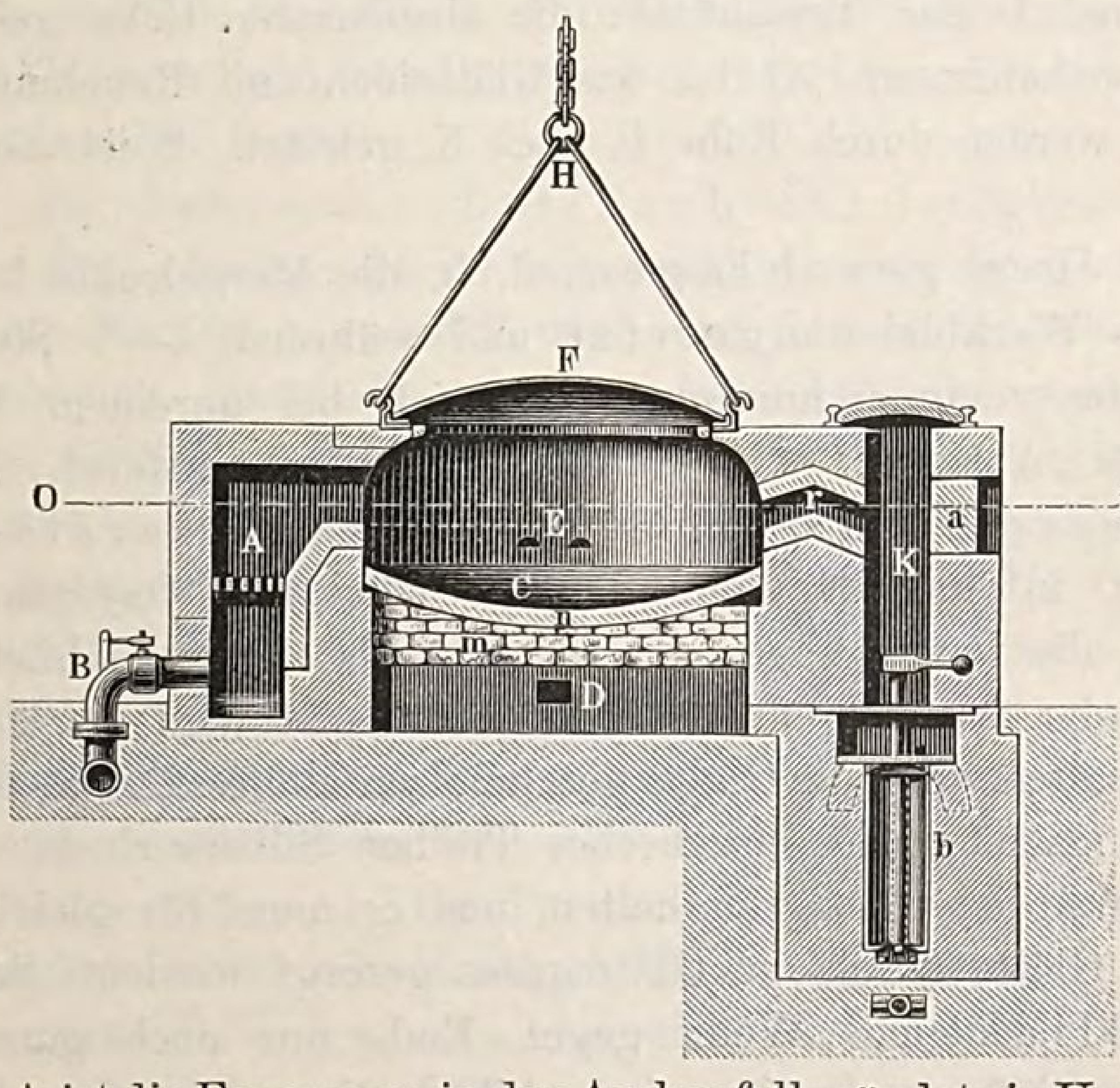
Aehnlich lassen sich auch Speisen und Steine einträuken. — Häufiger werden die Erze, namentlich ärmere, direkt mit Blei-

erz oder bleiischen Zuschlägen nach den für Bleierze üblichen Prozessen auf silberhaltiges Werkblei verschmolzen. Noch ärmere Erze, z. B. die sog. Dürrerze mit erdiger Gangart, werden mit Schwefelkies auf einen Rohstein verschmolzen; das Silber sammelt sich in dem aus Schwefeleisen bestehenden Steine an, der dann weiter verarbeitet wird, wie oben angegeben.

Die Entsilberung des Werkbleies nun erfolgt durch Abtreiben: im Treibheerde wird das geschmolzene Werkblei der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft ausgesetzt; es entsteht zunächst unreines Bleioxyd, Abstrich, dann reineres Bleioxyd, Bleiglätte, während Silber als metallisches Blicksilber hinterbleibt. Direktes Abtreiben ist nur lohnend, wenn der Silbergehalt des Werkbleies nicht zu gering ist, nicht unter etwa 0,03 % heruntergeht. In letzterem Falle muss das Werkblei angereichert werden, indem man durch Pattinsonieren oder Parkesieren einerseits treibwürdiges Reichblei, andrerseits entsilbertes Armblei (Verkaufsblei) darstellt. (Die elektrolytische Entsilberung soll später besprochen werden.)

a) Abtreiben. Das Abtreiben des Bleies erfolgt in einem Gebläseflammofen, dem sog. Treibheerd (Fig. 45 u. 46, *Stölzel, Me-*

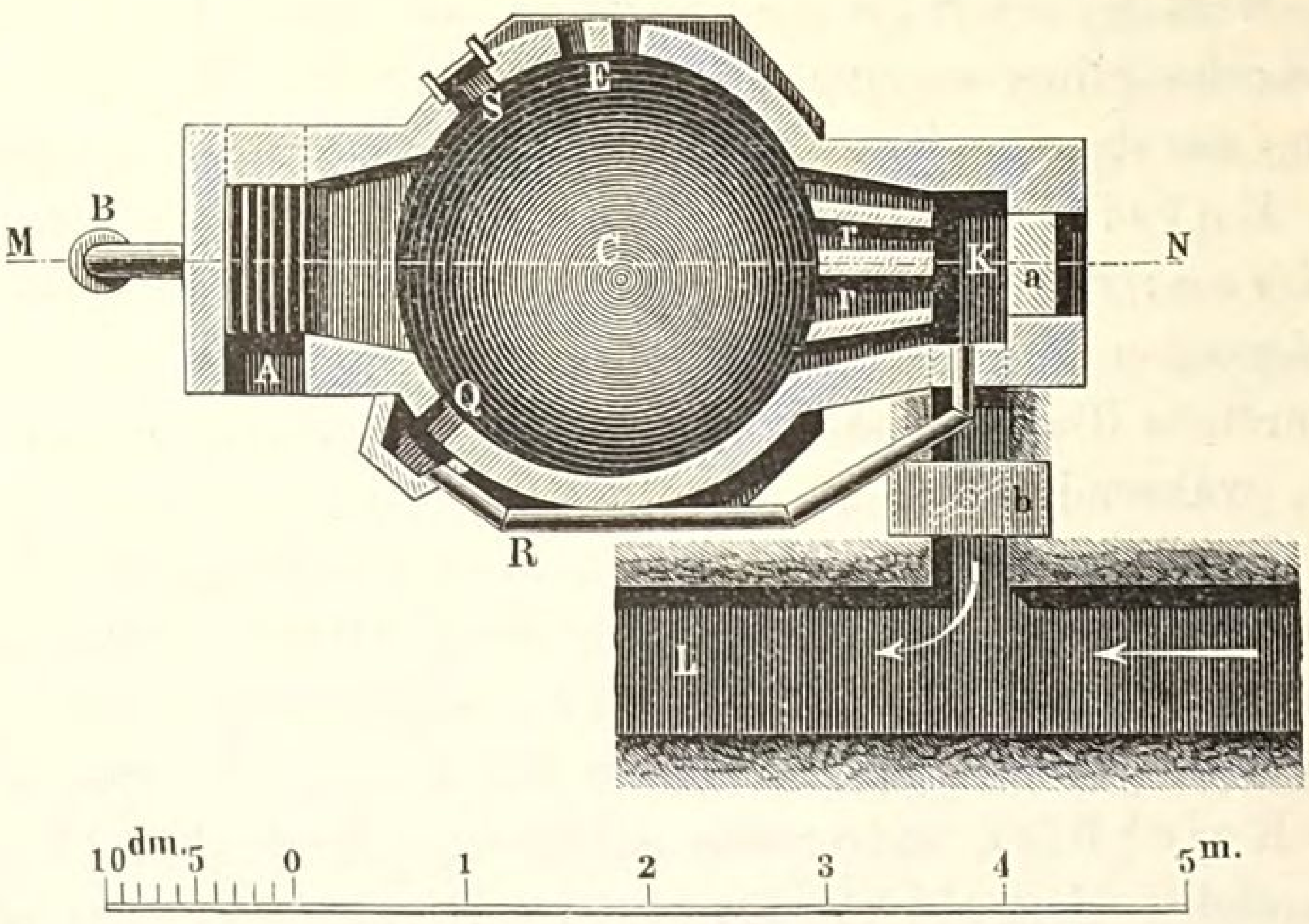
Fig. 45.



tallurgie). A ist die Feuerung; in den Aschenfall mündet ein Unterwindrohr B. Der Heerd C ist gebildet aus der Schlackenlage m und der Backstein-

lage n, auf die eine Mergelsohle aufgestampft wird. D = Kreuzgewölbe zum Abzug der Feuchtigkeit. E sind die Formen (Kannen) mit beweg-

Fig. 46.



lichen Klappen zur Verteilung des Windes über das Bleibad (es werden auch b e w e g l i c h e Düsen verwendet). F ist die Haube, an H aufzuziehen. Die Füchse r führen nach dem Kanal K; dieser hat ein Mannloch a, ferner bei b ein Ventil zur Regulierung des Zuges. Er mündet in den Kanal L der Treibhütte; die abziehenden Gase gehen durch Kondensationskammern. Q ist das Glätteloch mit Rauchmantel; die Bleidämpfe werden durch Rohr R nach K geleitet. S ist die Eintragöffnung.

Ist der Heerd g e s c h l a g e n, d. h. die Mergelsohle hergestellt, so wird das Werkblei e i n g e s e t z t und während 4—5 Stunden bei mässigem Feuer eingeschmolzen. Der sich bei unreinem Werkbleie hier bildende „A b z u g" wird durch das Glättloch entfernt. Nun wird unter A n l a s s e n d e s G e b l ä s e s das F e u e r v e r s t ä r k t. Es bilden sich infolge der eintretenden stärkeren Oxydation „A b s t r i c h e", die immer abgezogen werden, bis sich allmählich G l ä t t e bildet. Bei der nun folgenden G l ä t t e a r b e i t wird die Temperatur so hoch gehalten, dass die Glätte geschmolzen abfliesst, dass aber nicht durch zu langsames oder zu rasches Treiben Silberverluste entstehen. Die Windzufuhr ist richtig zu halten, und es muss für gleichmässigen Abfluss der Glätte durch die Glättegasse gesorgt werden. Schliesslich folgt das B l i c k e n: „Wenn gegen Ende nur noch ganz geringe Mengen von Glätte vorhanden sind, bildet diese über dem Silber ein äusserst zartes Häutchen, welches sich dann in blumige, netzförmig

zusammenhängende Augen zerteilt (das Blumen des Silbers) und nach dem Rande des Kuchens hinziehend zuletzt verschwindet, während der Silberspiegel mit eigentümlichem Farbenschein aus seiner früheren Umhüllung hervortritt. Das dem Blicken unmittelbar vorhergehende Farbenspiel, welches beim Abtreiben im Kleinen, bei der Kupellation, deutlich wahrgenommen wird, ist bei dem im Grossen vorgeführten Prozesse kaum, nur ganz rasch vorübergehend, oder auch gar nicht bemerkbar, da die Beleuchtung des Treibofens durch die Flamme, sowie auch wohl die Form des Silberkuchens, die Erscheinung beeinträchtigen" *(Stölzel)*.

Das Blicksilber, das so erhalten wird, geht zur Raffination. — Die Abstriche enthalten häufig Bleiantimoniat und -arseniat. — Die Glätte erfolgt anfangs silberarm, später silberreicher. Beim Erkalten zerfallen die anfänglich zu Klumpen erstarrten Massen in verschiedene Teile, von denen die langsamer abgekühlten innern Teile krystallinisch-schuppig und von roter Farbe sind (Goldglätte, Kaufglätte), die rasch erstarrenden äusseren Teile aber dichte, feste Stücke von gelber Farbe (Silberglätte, Frischglätte) bilden. Die erstere bildet das Handelsprodukt, die letztere wird gewöhnlich verfrischt (s. pag. 205). — Handelt es sich darum, Wismuth zu trennen, so wird das Blei abgetrieben, bis es 80% Silber enthält, und durch Abtreiben dieser Legierung erhält man neben Silber wismuthhaltige Glätte, die auf Wismuth verarbeitet werden kann.

Dies die deutsche Treibarbeit; bezüglich der englischen Treibarbeit sei nur erwähnt, dass dabei ein Ofen mit beweglichem Heerde verwendet wird und immer zunächst ein Konzentrationstreiben stattfindet, worauf dann auf einem neuen Heerde (Test) das Guttreiben folgt, das häufig bis zur Feine fortgesetzt wird.

b) Pattinsonieren (Krystallisationsprozess). Wie erwähnt, lassen sich Werkbleie noch bis zu 0,03% Ag herab mit Vorteil direkt abtreiben; geringere Silbermengen musste man früher im Blei lassen. Durch das 1833 von Pattinson gegebene Verfahren lässt sich noch aus Blei mit 0,009% treibwürdiges Blei gewinnen, neben entarmtem Blei mit nur noch 0,001—0,002% Ag. Das Pattinsonieren beruht darauf, dass beim langsamen Erkalten geschmolzenen silberhaltigen Bleies bei gewisser Temperatur silberarme Bleikrystalle sich ausscheiden, während die Hauptmenge des Silbers im flüssigen Teile, in der Lauge bleibt. Wird dies Trennen in Krystalle und Lauge systematisch durchgeführt,

so gelingt die besprochene Anreicherung und Entarmung. Die Anreicherung lässt sich bis 2, höchstens 2¼% treiben, doch geht man gewöhnlich über 1,5—1,7% nicht hinaus, weil die Krystallisation schliesslich erschwert wird.

Man kann mit Ausschöpfen der Krystalle oder mit Ablassen der Lauge arbeiten. Im ersteren Falle arbeitet man mit einer Batterie von 8—15 Kesseln. Das Blei wird in einen der mittleren Kessel eingesetzt; durch Ausschöpfen der Krystalle, Wiedereinschmelzen und Krystallisieren, Wiederausschöpfen etc. wandern die Krystalle nach der einen, die Laugen nach der andern Seite. Im letzten Kessel der einen Seite hat man so schliesslich das Armblei, in dem der andern Seite das Reichblei. — Im 2. Falle hat man zwei zusammengehörige Kessel; der etwas höher stehende dient zum Einschmelzen, der tiefer stehende zum Krystallisieren. Die Lauge wird jedesmal in Formen abgelassen, der Inhalt des Krystallisierkessels durch Zufliessen neuen Bleies vom selben Silbergehalte (wie die Krystalle) ergänzt, und man gelangt so durch eine Reihe im gleichen Gefässe ausgeführter Krystallisationen zu entarmtem Blei. Man kann hiebei mechanische Rührvorrichtungen anbringen oder durch Einleiten von Dampf die Krystallisation beschleunigen.

Die Krystallisation wird so geleitet, dass bei reicheren Bleien ⅔, bei ärmeren ⅞ der jeweiligen Kesselfüllung an Krystallen erhalten wird (Drittel- und Achtelsystem). Es erfordert das Pattinsonieren ein möglichst reines Blei, indem fremde Metalle die Krystallbildung erschweren; sodann muss mit grossen Massen gearbeitet werden. Es hat deshalb das Verfahren zum guten Teile dem Parkesieren weichen müssen; für wismuthhaltige Bleie ist es noch das vorteilhaftere: Wismuth geht ins Reichblei und kann beim Abtreiben geschieden werden (s. o.).

c) Parkesieren, Zinkentsilberung. Das Parkesieren von *Kastner* vorgeschlagen und von *Parkes* Anfangs der 50er Jahre eingeführt, ist vorteilhafter als das Pattisonieren; es lassen sich auch unreinere Bleie noch unmittelbar verarbeiten. Es beruht auf Folgendem: Setzt man zu geschmolzenem Werkblei Zink, so entzieht dies dem Blei das Silber nahezu vollständig; es sammelt sich auf der Oberfläche eine strengflüssige Zinkbleisilberlegierung, der Zinkschaum, und es bleibt ein entsilbertes, etwas zinkhaltiges Blei flüssig. In den Schaum gehen auch Kupfer und Gold. Nach der ältern Ansicht beruht diese Entsilberung auf der grössern Verwandtschaft des Zinks zum Silber, nach *Rösing* nimmt

die Verwandtschaft des Bleies zum Silber mit zunehmendem Zinkgehalt ab.

Man entsilbert in gusseisernen Kesseln unter Umrühren. Das Zink, etwa 1—2% des Werkbleies, wird in einzelnen Posten eingetragen und der Schaum nach jedesmaliger Abkühlung abgehoben. Der erste Schaum, der sog. „Gold- und Kupferschaum", enthält alles Gold und Kupfer, wird auf güldisches Silber (zur Scheidung) verarbeitet. Der zweite „Reichschaum" ist goldfrei. Der dritte und vierte „Armschaum" werden wieder bei Entsilberungen zugesetzt. Die Entsilberung wird 0,001% getrieben. Das Armblei ist zinkisch (½—1% Zn); es wird nach *Cordurié* entzinkt, indem man durch das zur Rotglut erhitzte Metall Wasserdampf (bei Luftabschluss) leitet: Zink wird oxydiert, und die gebildeten Oxyde auf der Oberfläche bestehen aus Zinkoxyd und Bleioxyd. (Leitet man dann weiter bei Luftzutritt Wasserdampf ein, so kann auch Antimon entfernt werden.)

Bei der Verarbeitung des Reichschaumes saigert man einen Teil des Bleies aus (geht zur Entsilberung zurück) und entfernt dann, wie gleich zu besprechen, das Zink; das hinterbleibende Reichblei geht zum Treiben. Das Zink kann entfernt werden

1) nach *Flach* durch Verschmelzen des gesaigerten Schaumes mit Puddelschlacke in Schachtöfen; Zink wird verschlackt oder verflüchtigt, während man Reichblei gewinnt.

2) Durch Destillation des gesaigerten Schaumes mit etwas Holzkohle, wobei das Zink als solches verflüchtigt wird und kondensiert werden kann, während das Reichblei zurückbleibt.

3) Nach *Cordurié-Schnabel* nach dem Aussaigern durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in die in einem eisernen Kessel zur Rotglut erhitzte Legierung. Der Wasserdampf wird zersetzt und unter Wasserstoffentwickelung entsteht Zinkoxyd (neben Bleioxyd), das sich auf der Oberfläche sammelt, während Reichblei flüssig bleibt. (Die Oxyde werden mit verdünnter Schwefelsäure entzinkt. Der Rückstand geht zum Treibheerd.)

Rössler und *Edelmann* wollen die Zinkentsilberung in der Weise durchführen, dass sie aluminiumhaltiges Zink, das durch den Aluminiumgehalt gegen Oxydation widerstandsfähiger geworden ist, öfter mit stets neuen Mengen Werkblei zusammenbringen, um so silberreichere Zinksilberlegierungen zu erhalten, die auch elektrolytisch verarbeitet werden können. Das Zink wird in Blei gelöst und in das auf 500° erhitzte Werkblei gegeben, oder man lässt das geschmolzene Werkblei von unten in die Lösung eintreten.

II. Amalgamation. Die Amalgamationsverfahren beruhen auf der Fähigkeit des Silbers, sich mit Quecksilber zu amalgamieren (legieren). Gediegen Silber thut dies direkt; Kerate und Schwefelsilber werden von Quecksilber zerlegt und das gebildete Silber geht ins Amalgam. In anderen Fällen findet die Zerlegung der Silberverbindungen durch Eisen und Kupfer statt, oder es wird zunächst Chlorsilber erzeugt und dieses dann zerlegt und amalgamiert, wie einzeln besprochen werden soll. Immer erhält man Silberamalgam, das durch Verwaschen von dem erschöpften Erz getrennt wird. Durch Pressen in Leder- und Zwillichbeuteln wird der silberärmere, flüssige Teil des Amalgams vom festen, silberreicheren Teile geschieden. Der flüssige Teil geht zur Amalgamation zurück, aus dem festen Teil wird das Quecksilber durch Destillation aus Retorten (früher in Glockenöfen) ausgetrieben und durch Wasser kondensiert. Das zurückbleibende Silber (Glühsilber) geht zur Raffination.

Betrachten wir die einzelnen Methoden näher!

1) Direkte Amalgamation, Arrastra- oder Mühlenamalgamation. Erze mit vorwiegend gediegenem Silber können zu Gute gemacht werden, indem man während ihrer Zerkleinerung auf der Blockmühle (Arrastra) Quecksilber zufügt. Silber und Quecksilber bilden Amalgam.

2) Cazoprozess. Die zerkleinerten Erze, die gediegenes Silber und Kerate enthalten, werden in einem Kessel (cazo, calderon) mit kupfernem Boden in kochender oder heisser Kochsalzlösung amalgamiert, was in wenigen Stunden vor sich geht. Das metallische Silber wird direkt vom Quecksilber aufgenommen, Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch das Kupfer zerlegt. Hiebei gebildetes Kupferchlorid wird durch das Kupfer zu Chlorür reduziert, das Quecksilber nicht angreift, hingegen auf etwa vorhandenes Schwefelquecksilber langsam einwirken kann.

3) Washoeprozess, Pfannenamalgamation. Erze mit Keraten und Schwefelsilber werden in eisernen Pfannen mit Quecksilber durch eiserne Läufer unter Einleiten von Dampf zerrieben. Das Eisen bewirkt die Zerlegung der Erze, reduziert auch die gebildeten Quecksilbersalze. (Auch Kupfervitriol und Kochsalz werden zugesetzt, vgl. 4!)

4) Patioprozess, Haufenamalgamation. Die Erze, gediegen Silber, Kerat und Sulfid enthaltend, werden mit Wasser gemahlen und auf dem gepflasterten Hofe (patio) zu runden

Haufen (torta) aufgeschüttet und einige Tage liegen gelassen. Dann wird Kochsalz zugegeben und das Gemenge durch Maultiere durchgetreten. Am nächsten oder dritten Tage folgt der Zusatz von Magistral (Kupfersulfat oder gerösteter Kupferkies), schliesslich das „Inkorporieren" des Quecksilbers. Die Haufen werden nun öfters durchgetreten, bis die Amalgamation beendet ist. — Der Magistral, resp. das darin enthaltene Kupfersulfat, bildet mit dem Kochsalz Kupferchlorid

$$CuSO^4 + 2NaCl = CuCl^2 + Na^2SO^4$$

und dieses, sowie das fernerhin entstehende Kupferchlorür setzen sich mit den Erzen um, so dass zunächst Chlorsilber entsteht, was dann vom Quecksilber reduziert und verquickt wird:

$$2CuCl^2 + Ag^2 = Cu^2Cl^2 + Ag^2Cl^2.$$
$$CuCl^2 + Ag^2S = CuS + Ag^2Cl^2.$$
$$Cu^2Cl^2 + Ag^2S = Cu^2S + Ag^2Cl^2.$$
$$Ag^2Cl^2 + Hg^2 = Hg^2Cl^2 + Ag^2.$$

5) Kröhnkeprozess; chilenische Amalgamation. Die bisher angeführten Methoden bieten besonders für die aus Arsen- und Antimonverbindungen zusammengesetzten „rebellischen" Erze (die metales frios) Schwierigkeiten, während die „docilen" Erze (metales calidos) mit Gediegensilber, Keraten und Schwefelsilber sich danach verarbeiten lassen. *Kröhnke* behandelt deshalb die Erze in rotierenden Fässern mit einer Kupferchlorürchlornatriumlösung. Ist die Chloration vollendet, so wird Zink- oder Bleiamalgam zugesetzt. — Das sonst erforderliche chlorierende Rösten der „rebellischen" Erze wird so umgangen; es entsteht nach der Gleichung

$$3Ag^2S . Sb^2S^3 + Cu^2Cl^2 = Ag^2 + Ag^2Cl^2 + Ag^2S + Sb^2S^3 + 2CuS$$

ein Gemenge von metallischem Silber, Chlor- und Schwefelsilber (neben Sb^2S^3 und CuS).

Das Schwefelsilber und Chlorsilber werden durch das Amalgam zerlegt und es entsteht Silberamalgam; Zink und Blei beugen dabei Quecksilberverlusten vor und reduzieren auch gebildetes Kupferchlorid wieder zu Chlorür:

$$Ag^2Cl^2 + Zn = ZnCl^2 + Ag^2$$
$$2CuCl^2 + Zn = ZnCl^2 + Cu^2Cl^2.$$

6) Europäische Fässeramalgamation. Dieses für Erze mit Kiesen, Blende und Bleiglanz geeignete Verfahren röstet zunächst chlorierend (unter Zuschlag von Kochsalz, s. Löse- und Fällprozesse), um alles Silber möglichst vollständig in Chlorsilber überzuführen. Das gemahlene Röstgut wird in rotierenden, eichenen Fässern zu-

nächst mit Eisen und Wasser in Rotation versetzt (2 Stunden lang), dann wird Quecksilber zugegeben und wieder (18—20 Stunden lang) gedreht. — Das in der Kolzsalzlösung gelöste Chlorsilber wird hiebei durch das Eisen reduziert:

$$Ag^2Cl^2 + Fe = Ag^2 + FeCl^2.$$

7) Reese-Riverprozess. Während die gutartigen Erze des Washoedistriktes durch die (bei 3.) besprochene Pfannenamalgamation sich verarbeiten lassen, werden Erze des Reese-Riverthales zunächst chlorierend geröstet und dadurch der Pfannenamalgamation zugänglich gemacht.

8) Tinaprozess; Bottichamalgamation. Bei dem ursprünglichen Tinaprozess wurde die Amalgamation ohne Röstung der Erze in hölzernen Böttichen (tina) mit eisernem oder kupfernem Boden und Rührwerk direkt vorgenommen. Diesen Prozess hat *Francke*, um auch die schlechter amalgamierbaren Erze verquicken zu können, in der Weise abgeändert, dass er die Erze zunächst durch Rösten teilweise chloriert, während die Chlorierung des Restes in Bottichen erfolgt. (Es ist wesentlich, dass das Erz nicht ganz totgeröstet werde, weil sonst Salze sich bilden würden, z. B. Antimon-, Arsenverbindungen, die den Prozess stören.) Die gerösteten Erze werden in Bottiche gegeben, in denen sich durch Dampf erhitzte, siedende Kochsalzlösung befindet. Die Bottiche haben kupfernen Boden und gerippte Kupferplatten an den Seiten, sowie einen kupfernen Läufer Das Chlorsilber, durch die Röstung und im Bottich durch Umsetzung aus Sulfat entstanden, geht in Lösung und das sich ebenfalls in der Lauge bildende Kupferchlorür reduziert daraus Metall, das sich mit dem zugegebenen Quecksilber verquickt.

III. Löse- und Fällprozesse (Extraktion). Die Extraktionsprozesse werden besonders zur Gewinnung kleiner Silbermengen aus Blei-, Kupfer- und armen Silbererzen, aus Schwarzkupfer, Kupferstein und Kiesabbränden angewendet. Das Silber wird dabei in lösliche Form übergeführt und als Sulfat oder Chlorid in Lösung gebracht; aus dieser Lösung wird es als Metall (Cementsilber) oder Sulfid gefällt. Das Cementsilber wird eingeschmolzen und raffiniert, das Sulfid beim Treiben eingetränkt.

Wir betrachten die einzelnen Prozesse der Reihe nach, von den einfachen zu den komplizierteren aufsteigend.

1) Schwefelsäurelaugerei. Verarbeitet wird silberhaltiges Schwarzkupfer und silberhaltiger Kupferstein. Schwarzkupfer wird direkt, der Kupferstein nach dem Rösten mit Schwefelsäure

ausgelaugt, wobei das Silber ungelöst bleibt, diese silberhaltigen Rückstände werden verbleit.

a) Schwarzkupferextraktion. Das granulierte Schwarzkupfer (vgl. pag. 189) wird in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen abwechselnd mit auf ca. 85° erwärmter verdünnter Schwefelsäure (von 30° B.) und mit Luft in Berührung gebracht, wodurch es sich ohne Entwicklung von Wasserstoff oder schwefliger Säure löst. Es entsteht zunächst, z. B. infolge des oxydischen Ueberzugs der Granalien, Kupfersulfat; dies setzt sich mit Kupfer in Oxydulsalz um, das seinerseits mit dem Sauerstoff der Luft und der Schwefelsäure wieder in Oxydsalz übergeht:

$$CuSO^4 + Cu = Cu^2SO^4$$

$$Cu^2SO^4 + SO^4H^2 + O = 2CuSO^4 + H^2O.$$

So geht nach und nach das Kupfer in Lösung und es hinterbleibt ein silberhaltiger Schlamm, der von der Vitriollösung aus den Lösegefässen mit fortgespült wird. Dieser Silberschlamm, der neben 2—4 % Silber Gips, Blei-, Arsen- und Antimonverbindungen enthält, wird auf ein Reichblei verschmolzen; die Vitriollösung wird auf Kupfervitriol verarbeitet, oder es wird daraus das Kupfer gewonnen.

b) Kupfersteinextraktion. Der Kupferstein wird zerkleinert und vollständig geröstet, um das Schwefelkupfer in Oxyd und das Schwefelsilber in metallisches Silber zu verwandeln. Wird das Röstgut nun mit verdünnter Schwefelsäure von 50° B. gekocht, so geht das Kupferoxyd als Vitriol in Lösung, während Silber (neben schwefels. Blei und Antimonsäure) ungelöst bleibt. Da das Silber nicht ganz unlöslich ist, wird die Lauge über Kupfergranalien filtriert. Aus der Lösung gewinnt man Kupfervitriol; der Silberschlamm (mit etwa 2 % Silber, 41 % Blei, sowie Kupfer) wird verbleit.

2) Wasserlaugerei, *Ziervogel's* Prozess. Bei der *Ziervogel'*schen Wasserlaugerei wird das Schwefelsilber der Kupfersteine durch Rösten in Sulfat übergeführt und dies in Wasser aufgenommen. Nach mechanischer Vorbereitung durch Pochen und Mahlen wird der Stein in 2- oder mehrheerdigen Flammöfen geröstet; diese sulfatisierende Röstung wird in 3 Abschnitten durchgeführt: 1) Vorröstung auf dem obern Heerd bei ca. 400° zur Bildung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd; 2) Oxydationsperiode bei ca. 550° zur Zerlegung des Eisensulfates und Bildung von Kupfersulfat; 3) Gar- oder Totrösten auf dem untersten Heerd bei ca.

750 °, bei welchen die Schwefelsäure, die aus dem Kupfersulfat austritt, das Schwefelsilber in Sulfat überführt. Das Röstgut wird zuerst mit heissem Wasser, dann mit kupferhaltiger Lauge (von der Silberfällung) extrahiert. Das Silber wird aus der Lauge mittelst Kupfers als Cementsilber gefällt, dies wird ausgewaschen (mit Wasser und saurer Silberlauge) und eingeschmolzen. — Bei Gegenwart von Antimon und Arsen ist das Verfahren nicht durchführbar, weil sich beim Rösten Silberantimoniat und -Arseniat, in Wasser unlöslich, bildet.

3) Kochsalzlaugerei, *Augustin*'s Prozess. Bei diesem Prozesse wird das Schwefelsilber des Kupfersteins durch Rösten zunächst in Sulfat und dann durch Kochsalz in Chlorid übergeführt. Es wird also oxydierend und dann chlorierend geröstet. Das Rösten des zerkleinerten Steines findet in Doppelröstöfen mit übereinander liegenden Heerden statt und zerfällt in das Vor-, Tot- und Gutrösten. In der ersten, der Anfeuerungsperiode werden bei niedriger Temperatur und Luftüberschuss auf dem obern Heerde möglichst die Sulfide in Sulfate übergeführt. Die zweite, Abschwefelungsperiode sucht die Sulfate des Eisens und des Kupfers in Oxyde überzuführen, was zunächst auf dem obern, dann auf dem untern Heerde vor sich geht. Sulfate des Kupfers und Eisens würden sonst in der folgenden Periode ebenfalls in Chloride übergeführt werden; es würde so mehr Kochsalz verbraucht, insbesondere aber infolge der Flüchtigkeit dieser Chloride Chlorsilber mit fortgerissen werden. In der dritten Periode, der Garröstungsperiode, erfolgt der Kochsalzsusatz und es wird bei etwas höherer Temperatur fortwährend gewendet (umgekrählt). Das vorhandene Silbersulfat setzt sich mit Kochsalz zu Chlorsilber und Natriumsulfat um; aus noch unzersetzten Sulfaten abgespaltenes Schwefelsäureanhydrid bildet mit dem Kochsalz Chlor (neben SO^2), das chlorierend wirkt; durch die Schwefelsäure wird Salzsäure in Freiheit gesetzt, die Oxyde in Chloride überführt; Reste von Arsen und Antimon werden als Chlorverbindungen verflüchtigt, wenn auch unvollständig. — Vielfach wird zur chlorierenden Röstung auch der *Stetefeld*'sche Röstofen benutzt. Das mit Kochsalz gemengte Erz rutscht in demselben durch den etwa 12 Meter hohen Schacht nach unten, den aus seitlichen Feuerungen aufsteigenden Feuergasen entgegen. Das Röstprodukt wird unten durch Oeffnen einer Bodenplatte abgezogen; die Gase, die viel Flugstaub mitführen, gehen durch einen seitlichen, schräg abfallenden Schacht nach unten und treten dann in Kondensationskammern.

Das Röstgut, in welchem das Silber als Chlorsilber enthalten ist, wird mit kalter Kochsalzlauge extrahiert, in der das Chlorsilber genügend löslich ist; heisse Lauge führt viel Antimon und Blei in die Lösung. Aus der Chlorsilberchlornatriumlösung wird durch überschüssiges Kupfer Cementsilber gefällt; aus der so resultierenden Kupferchlorürlösung wird durch Eisen das Kupfer wiedergewonnen.

4) Thiosulfatlaugerei; *Patera*'s, *Kiss*' und *Russel*'s Prozess. Bei dieser Laugerei werden meist gold- und silberhaltige Erze zunächst chlorierend geröstet und dann mit Lösungen unterschwefligsaurer Salze (Thiosulfate) ausgelaugt. Zum Lösen benutzt *Patera* Natriumthiosulfat, *Kiss* Calciumthiosulfat, *Russel* Natriumkupferthiosulfat, welch letzteres Salz auch gediegen Silber, Schwefelsilber, sowie die Arsen- und Antimonverbindungen, ferner Gold und Schwefelgold löst. — Die gerösteten Erze werden zunächst mit kaltem Wasser behandelt, um die löslichen Verbindungen der unedlen Metalle zu entfernen, dann wird mit Thiosulfaten und schliesslich wieder mit Wasser gelaugt. Beim *Russel*prozess wird nach der ersten Wasserlaugung zunächst mit Natriumthiosulfat das Chlorsilber extrahiert, dann mit Natriumkupferthiosulfat („Extrasolution") zur Lösung der übrigen, in Natriumthiosulfat nicht löslichen Substanzen gelaugt. Ungeröstete Erze werden beim *Russel*prozess zuerst mit Natriumkupferthiosulfat, dann mit Natriumthiosulfat und schliesslich mit Wasser extrahiert. — Aus den Lösungen wird das Silber mit Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium als Sulfid gefällt und dann beim Treiben eingetränkt.

Die Lösung des Chlorsilbers in unterschwefligs. Salzen erfolgt nach

$$3CaS^2O^3 + Ag^2Cl^2 = Ag^2(S^2O^3)^3Ca^2 + CaCl^2;$$

beim Fällen des Schwefelsilbers wird die Lauge regeneriert:

$$Ag^2(S^2O^3)^3Ca^2 + CaS = Ag^2S + 3CaS^2O^3.$$

5) Gewinnung von Silber und Kupfer aus Kiesabbränden. Viele Eisenkiese, z. B. der Riotintokies, enthalten Kupfer, Silber und Gold. Die beim ersten Rösten zur Gewinnung von schwefliger Säure bleibenden Kiesabbrände werden zu deren Gewinnung chlorierend geröstet und mit Wasser ausgelaugt. Es gehen die gebildeten Chloride in diese chlornatriumhaltige Lösung über, während das hinterbleibende Eisenoxyd verhüttet werden kann. Nach dem älteren *Claudet*'schen Verfahren wurde aus der Lösung mit Zinkjodid Silberjodid gefällt und dieses (unter Regeneration des Zinkjodids) durch Zink und Wasser zerlegt. Nach dem

neueren *Gibb*'schen Prozesse wird durch partielle Fällung mit Schwefelwasserstoff das Silber als Schwefelsilber (neben einem Teil des Kupfers) gefällt. Der Niederschlag wird calciniert, wodurch Kupfersulfat, Kupferoxyd und -oxychlorid und Chlorsilber entstehen. Mit Wasser ausgelaugt liefert er neben Kupfersulfatlösung einen Rückstand, der neben Kupferoxyd Chlorsilber enthält; ihm wird durch Kochsalzlösung das Silber entzogen. Aus dieser silberhaltigen Lösung wird durch Kochen mit Kalkmilch Kupfer- und Silberoxyd gefällt. Laugt man diesen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, so hinterbleibt das Silber als Chlorsilber (neben Gips und Bleisulfat). — Das schliesslich erhaltene Silber ist goldhaltig und geht zur Scheidung; aus den kupferhaltigen, abfallenden Lösungen wird das Kupfer durch Eisen gefällt. Aus einer Tonne Pyrit erhält man cca 14 g Silber.

Raffination des Silbers. Das Blicksilber, ebenso das Glüh- und Cementsilber muss noch raffiniert, feingebrannt werden, ehe es als Fein- oder Brandsilber die Hütte verlässt; es gelingt diese Raffination soweit, dass Feinsilber mit bis 999 Tausendsteln Gehalt erzielt wird. Die Entfernung der fremden Metalle erfolgt durch ein dem Treiben ähnliches oxydierendes Schmelzen, bei dem die fremden Oxyde z. T. durch die gebildete Glätte verschlackt, z. T. verflüchtigt werden. (Reicht der Bleigehalt nicht zur Verschlackung aus, so wird noch Blei zugegeben.) Dies oxydierende Schmelzen findet in der Regel in kleinen, den Treibheerden ähnlichen Flammöfen statt, in denen die gebildete Schlacke von der aus Mergel oder Knochenasche gebildeten Heerdsohle (Test) aufgesogen wird. Die Verschlackung wird durch Aufstreuen von Mergel oder Knochenasche befördert. (Der Test mit der Schlacke wird beim Erzschmelzen zugeschlagen.) Die eingetretene Feine erkennt man daran, dass die Glättaugen von der schön spiegelnden Metallfläche verschwinden und dass die herausgenommene Probe fleckenlos und rein silberweiss erscheint; auch auf das Spratzen legt man Wert. Das Feinsilber wird in Barren (Zaine) ausgekellt oder behufs Scheidung des fast stets darin enthaltenen Goldes granuliert. — Auch durch Schmelzen in Tiegeln wird Silber, besonders Cementsilber, gefeint. Man schmilzt in Graphit- oder Eisentiegeln ein, entfernt die sich bildenden Krätzen und giebt Zuschläge von Borax, Salpeter etc. zur Oxydation und Verschlackung der fremden Metalle.

Gold.

Produktion, Erze. Das Gold, zu den längst bekannten Metallen gehörig, wurde schon im frühesten Altertum zur Herstellung von Schmucksachen und Münzen benutzt. Zu dem schon frühe bekannten Vorkommen in der alten Welt traten die Schätze der neuen Welt; in diesem Jahrhundert kamen hinzu die Goldfunde in den Vereinigten Staaten und Australien und neuestens in Südafrika. Das meiste Gold produzieren jetzt die Vereinigten Staaten, Australien und Russland; die neuen Goldfelder Südafrikas (Transvaal) liefern gleichfalls grosse Goldmengen.

Im Jahre 1884 wurde die Goldproduktion der Welt auf 143 381 kg geschätzt; davon entfielen auf

Vereinigte Staaten	46 343 kg.
Australien	42 960 „
Russland	32 829 „

Deutschland produzierte (z. T. aus fremden Erzen) im Jahre 1890 1855 kg.

Gold kommt meist gediegen vor, fast immer mit Silber und häufig noch mit andern Metallen legiert. Es findet sich als Berggold auf der ursprünglichen und als Seifen- oder Waschgold auf sekundärer Lagerstätte. Das Berggold ist meist in Quarz eingesprengt und von Schwefelmetallen begleitet. Waschgold findet sich in allen Korngrössen, von Staub bis zu grossen Klumpen, im sog. Goldseifengebirge und im Sand von Flüssen und Bächen, neben Quarz- und Silicattrümmern, Titan-, Chrom- und Magneteisenstein etc. Der Rheinsand wurde noch bei 0,000 000 12% Au verwaschen. Von Erzen finden sich Verbindungen mit Tellur: Schrifterz, Nagyagit. Gold ist ferner in den meisten Kiesen in Spuren enthalten; selbst im Meerwasser ist es nachgewiesen worden.

Eigenschaften, Verwendung. Gold besitzt lebhaft gelbe Farbe; durch Fällung aus Lösungen wird es als gelbbraunes Pulver erhalten. Es ist politurfähig und nimmt starken Glanz an. Wenig härter als Blei, ist es das dehnbarste Metall und lässt sich zu Blättern von $^1/_{6000}$ mm Dicke ausschlagen. Spez. Gew. 19,3; Schmp. 1075°; geschmolzen zeigt es meergrüne Farbe. An der Luft ist es gänzlich unveränderlich. Wird von Königswasser gelöst, verbindet sich mit Chlor und Brom.

Gold wird zur Herstellung von Schmuck- und Prunkgegenständen, sowie für Münzen benutzt, gewöhnlich mit Kupfer legiert, wovon später die Rede sein soll. (Durch Legieren mit fremden Metallen wird das

Gold härter, oft auch spröder.) Gold findet ferner Verwendung in der Goldschlägerei, zum Vergolden etc.

Gewinnungsarten. Gediegen Gold wird vielfach noch durch Verwaschen der Goldseifen und des Sandes gewonnen, was mit grossen Goldverlusten verknüpft ist. Rationeller ist die Gewinnung durch Amalgamation. Für kiesige Erze kommen hauptsächlich Schmelzprozesse in Betracht; für sehr arme Erze wird zu Extraktionsprozessen gegriffen, die für Erze jeder Art mit Gold in feiner Verteilung geeignet sind. Bei den meisten Prozessen erfolgt silberhaltiges Gold, welches ebenso, wie das bei Silbergewinnung erhaltene güldische Silber, zur Scheidung gelangt.

1) Verwaschen. Diese einfachste Methode, bei der durch Schlämm- und Setzprozesse das spezifisch schwerere Gold von der leichteren Begleitung getrennt wird, kommt hauptsächlich für gediegen Gold in Betracht. (Kiesige Erze würden einer Röstung bedürfen.) Verwaschen wird in Schalen, Trögen, Gerinnen u. s. f. bis zu komplizierten Waschanlagen, immer mit grossem Verluste (bis zu 50%). Das Waschgold ist mit den spezifisch schweren Gemengteilen des Sandes und der Seife: Magneteisenstein etc. (s. o.) verunreinigt. Zuweilen ist die Verwaschung direkt mit Amalgamation verbunden, indem man z. B. den Sand durch ein Gerinne führt, in dem sich Quecksilber befindet.

2) Amalgamation. Die vorteilhafter arbeitende Amalgamation empfiehlt sich für ärmere Erze, die frei von Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon etc. sind. Die Wirkung des Quecksilbers ist chemisch, d. h. amalgamierend; doch befördert es auch mechanisch die Trennung des Goldes von der Gangart: Gold sinkt unter, Gangart schwimmt oben auf. Gold muss gediegen vorhanden sein (oder als Chlorverbindung). Die Erze werden (gegebenenfalls nach vorheriger Röstung) gepocht oder gemahlen; das zerkleinerte Erz oder der Goldsand wird in Quickmühlen, Fässern etc. mit Wasser und Quecksilber durchgearbeitet. Auch bringt man direkt in die Stampfmühlen beim Pochen der Erze Quecksilber und lässt es dann über amalgamierte Platten abfliessen. — Zusatz von Natriumamalgam befördert die Amalgamation des Goldes; es verhindert ferner das Zerstäuben des Quecksilbers, indem es die Quecksilberverbindungen zerlegt, die jenes veranlassen. — Das Goldamalgam wird abgepresst und der feste Teil durch Destillation von Quecksilber befreit (vgl. Silber pag. 218).

3) Extraktion. Für sehr arme Erze, Kiesabbrände etc. kommt die Extraktion der Erze als vorteilhaft in Betracht; das Gold wird in Chlorid übergeführt, dieses in Lösung gebracht und aus der

Lösung das Metall gefällt. Beim *Plattner*'schen Prozess wird aus dem (eventuell gerösteten) Erze das metallische Gold durch Einleiten von salzsäurefreiem Chlorgas extrahiert (beigemengte fremde Oxyde werden nur von salzsäurehaltigem Chlor angegriffen); aus der Goldchloridlösung wird das Gold durch Eisenvitriol, Kohle oder Schwefelwasserstoff gefällt. *Patera* benutzt zum Laugen eine mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung, um gleichzeitig vorhandenes Silber zu gewinnen. — Ueber die auch zur Gewinnung von Gold geeignete Laugung mit Thiosulfaten vgl. pag. 223. — *Mac Arthur Forrest* laugt die Erze mit Cyankaliumlösung aus. Von den Metallen löst sich Gold zuerst, dann folgen Silber, Kupfer, Zink; Blei, Arsen, Antimon etc. lösen sich nur in geringen Mengen.

4) Schmelzprozesse werden zur Verarbeitung der eigentlichen Golderze wohl selten angewendet; wie bei Verarbeitung der Kupfer-, Blei- und Silbererze durch Schmelzprozesse das vorhandene Gold in den Stein und ins Werkblei geht, haben wir gesehen. Es findet sich schliesslich beim Silber, das als güldisches Silber zur Goldscheidung geht.

Scheidung. Die Scheidung des Goldes vom Silber erfolgt auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Schwefel oder Behandeln mit Chlor, auf nassem Wege durch Lösen des Silbers in Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Zurücklassung des Goldes.

Die auf Steinbildung beruhenden Methoden der Trennung auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Schwefel oder Schwefelantimon (bei der Scheidung „auf Guss und Fluss") oder Schwefel und Bleiglätte (bei dem *Pfannenschmied*'schen Prozesse) sind aufgegeben, doch hat sich aus letzterem Prozesse das *Rössler*'sche Verfahren entwickelt zur Scheidung von Gold, Silber und Kupfer. Bezüglich der angeführten älteren Methoden sei nur Folgendes erwähnt: Schmilzt man die Goldlegierung mit Schwefel, so erhält man zwei getrennte Schichten: oben ein „Plachmal" von Schwefelsilber, unten den „Regulus" oder „König" von Gold. Das Plachmal, das Gold feinverteilt enthielt, wurde wieder mit Silber, der noch silberhaltige König mit Schwefel behandelt, um ersterem das Gold zu entziehen und letzteren zu konzentrieren. Bei der Scheidung auf Guss und Fluss wurde mit Schwefelantimon geschmolzen; das Plachmal bestand aus Schwefelsilber, der König aus Antimongold. Das Antimongold wurde durch Glühen vom Antimon befreit, das sich als Antimonoxyd verflüchtigt, das Plachmal mit Blei und Eisen

auf Werkblei verschmolzen, dieses abgetrieben und das goldhaltige Silber auf nassem Wege geschieden. Beim *Pfannenschmied*'schen Prozesse wurde mit Schwefel geschmolzen und ein Teil des Schwefelsilbers dann durch aufgestreute Bleiglätte wieder zersetzt; das so freiwerdende Silber sollte das fein zerteilte Gold des Plachmals aufnehmen und dem Könige zuführen. Nach öfterer Wiederholung des Prozesses hatte man so schliesslich eine Bleigoldsilberlegierung, die abgetrieben und auf nassem Wege geschieden wurde; das Plachmal wurde mit Eisen verschmolzen, es entstand Werkblei und silberhaltiger Stein, der geröstet und mit Eisen und Glätte auf Werkblei verschmolzen wurde.

Das *Rössler*'sche Verfahren bezweckt nun Verminderung der Scheidekosten für kupferhaltige Goldsilberlegierungen. Die Goldsilberlegierung soll zur Scheidung mit Schwefelsäure höchstens 100 Tausendstel Kupfer enthalten; andernfalls muss sie vorher mit Feinsilber legiert werden, was die Scheidekosten natürlich beträchtlich erhöht. *Rössler* schmilzt daher, um einen goldreichen, alles Silber enthaltenden und einen aus dem Kupfer mit dem Reste des Silbers bestehenden Teil zu erzielen, mit so viel Schwefel, dass sowohl Kupfer als Silber in Schwefelverbindungen übergehen, und bläst dann Luft auf (dem Zugeben der Bleiglätte im *Pfannenschmied*'schen Prozesse analog). Es entsteht schweflige Säure und es scheiden sich Metallteilchen aus: Gold und dann Silber. Diese reissen die suspendierten Goldteilchen zu Boden. Es wird auch etwas Kupfer abgeschieden, setzt sich aber beim Niedersinken wieder mit Schwefelsilber um. Man hat so schliesslich alles Gold neben dem grösseren Teile des Silbers im König; der silberhaltige Kupferstein wird für sich verarbeitet. Die schweflige Säure wird durch Schwefelsäuredarstellung verwertet.

Die Trennungen auf trockenem Wege durch Cementation und nach dem *Miller*'schen Verfahren beruhen auf der Thatsache, dass Gold in hoher Temperatur sich nicht mit Chlor verbindet, Silber dagegen in Chlorsilber übergeführt wird. Bei der alten jetzt nicht mehr ausgeführten Scheidung durch Cementation wurde die Goldsilberlegierung in ein Cementierpulver aus Ziegelmehl und Kochsalz, auch unter Zusatz von Eisenvitriol oder Alaun, eingebettet und längere Zeit geglüht. Bei Gegenwart von Wasserdampf wird durch die Kieselsäure des Ziegelmehls aus dem Chlornatrium Salzsäure frei, die z. T. durch die Luft unter Chlorbildung zerlegt wird; sind gleichzeitig Sulfate zugegen, so wird durch die entweichende Schwefelsäure Salzsäure und Chlor aus dem Kochsalz gebildet. Durch das Chlor (und Chlor-

wasserstoff) wird das Silber in Chlorsilber übergeführt. Dies wird vom Cementierpulver aufgesaugt. Das Gold wird schliesslich durch Verwaschen getrennt. — Beim *Miller*'schen Verfahren leitet man in die geschmolzene Legierung durch ein Thonrohr Chlorgas; das sich bildende Chlorsilber sammelt sich oben, während unter dieser Decke das entsilberte Gold sich findet. Nach dem Erstarren des Goldes wird das noch flüssige Chlorsilber abgegossen.

Auf nassem Wege scheidet man durch Quartation mit Salpetersäure und durch Affination mit Schwefelsäure; Silber geht in Lösung, Gold bleibt ungelöst zurück. Die Quartation oder Scheidung durch die Quart hat ihren Namen von der früheren Annahme, dass der Goldgehalt nicht über $^1/_4$ betragen dürfe; in Wirklichkeit gelingt die Trennung auch bei einem Verhältnis von 1 : 2, selbst 1 : $1^3/_4$. Goldreichere Legierungen werden mit Silber zusammengeschmolzen. Die Legierung wird mit Salpetersäure erwärmt, die Lösung abgegossen, der Rückstand nochmals mit Säure behandelt, ausgewaschen und schliesslich das Gold unter Zusatz von Borax und Salpeter zusammengeschmolzen. Aus der Silberlösung wird durch Kochsalz Chlorsilber gefällt und daraus das Silber gewonnen.

Diese Quartation ist meistens durch die Affination verdrängt, bei der durch kochende konzentrierte Schwefelsäure das Silber als Sulfat in Lösung gebracht wird:

$$Ag^2 + 2SO^4H^2 = Ag^2SO^4 + SO^2 + 2H^2O.$$

Die verwendete Säure hat 66° B. und wird im Ueberschusse verwendet, um das Silbersulfat in Lösung zu erhalten. Die Relation zwischen Gold und Silber darf innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, doch ist ein zu hoher Kupfergehalt störend (s. o.), der deshalb nach dem *Rössler*'schen Verfahren beseitigt wird. Die Säure wird allmählich zugegeben und der absitzende Schlamm aufgerührt. Die Silbersulfatlösung wird abgezogen, das zurückbleibende Gold öfters mit Schwefelsäure und dann mit Wasser ausgekocht oder mit saurem schwefels. Natrium und dann noch mit Salpeter ausgeschmolzen, um Reste von Silber zu entfernen bis zu $^{998}/_{1000}$—$^{999}/_{1000}$ Feingehalt.

Aus der Silbersulfatlösung kann das Silber durch Kupfer (unter Gewinnung von Kupfervitriol als Nebenprodukt) oder durch Eisen oder Eisenvitriol als Metall gefällt werden.

Chemisch reines Gold erhält man durch Lösen des Goldes als Chlorid, Abfiltrieren vom Chlorsilber und Fällen mit Oxalsäure oder Eisenvitriol:

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au$$
$$2AuCl_3 + 3C_2O_4H_2 = 6CO_2 + 6HCl + Au_2.$$

Die elektrolytische Goldscheidung soll später besprochen werden.

Platin.

Produktion, Erze. Das Platin ist erst seit Mitte des vorigen Jahrhunderts mit Sicherheit bekannt; der erste bekannte Fundort war Neugranada. Der Name Platin ist das Deminutiv des spanischen Wortes plata = Silber. Zu dem Vorkommen in Südamerika (Brasilien, Peru) ist (1819) das am Ural getreten; ferner wurde es aufgefunden in Nordamerika, Ostindien, Borneo etc. Russland liefert heutzutage die Hauptmenge des Metalles; bei einer auf ca. 4000 kg geschätzten Weltproduktion erzeugte Russland 1889 2621 kg.

Platin findet sich nur gediegen auf sekundärer Lagerstätte in Seife und Sand. Es enthält ausser den Platinmetallen (Palladium, Osmium, Iridium, Rhodium, Ruthenium) Eisen und etwas Kupfer; ausserdem sind den Körnern beigemengt Gold, Chrom-, Titan- und Magneteisenstein, Hyacinth, Spinell etc. Russisches Platinerz enthielt z. B. nach *Deville* und *Debray* 77,5 % Platin, 1,45 % Iridium, 2,80 % Rhodium, 0,85 % Palladium, 2,35 % Osmiumiridium, 2,15 % Kupfer, 9,60 % Eisen, 1 % Sand; Osmium und Verlust betrugen 2,3 %.

Eigenschaften, Verwendung. Platin ist von silberweisser Farbe, in reinem Zustande so weich wie Kupfer, sehr geschmeidig; lässt sich zu dünnen Drähten und Blechen verarbeiten. Die Dehnbarkeit wird durch die geringsten Mengen der begleitenden Metalle (Iridium u. s. w.) beträchlich verringert. Es ist in heller Weissglut schweissbar. Sp. Gew. 21,5; Schmp. 1775 °. Zum Schmelzen findet das Knallgasgebläse Verwendung, auch lässt sich in der Knallgasflamme Platin direkt mit Platin löten, wozu früher Gold Anwendung fand. In fein verteiltem Zustande (Platinmohr, Platinschwamm) verdichtet es Gase, besonders Sauerstoff, auf seiner Oberfläche und wirkt dann kräftig oxydierend (*Döbereiner*'s Zündmaschine). Sehr widerstandsfähig gegen Atmosphärilien und chemische Reagentien löst es sich nur in Königswasser; von schmelzenden Alkalien und Salpeter wird es angegriffen. Findet Verwendung zur Herstellung von chemischen Apparaten, Schalen und Tiegeln, zu Konzentrationsgefässen für die Schwefelsäure u. s. w., zur Herstellung von Legierungen; ein Zeitlang wurde es in Russland zu Münzen ausgeprägt. Mit Platin plattierte Gefässe haben sich nicht bewährt.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Platins wird der Sand durch

Verwaschen aufbereitet, Gold dann durch Amalgamation und Magneteisenstein mittelst des Magnetes entfernt. Das so erhaltene Rohplatin wird nun auf nassem Wege nach verschiedenen Vorschriften verarbeitet, die immer bezwecken, das Platin als Chlorid in Lösung zu bringen, als Platinsalmiak zu fällen und daraus durch Glühen das Metall abzuscheiden. Die älteren Vorschriften von *Wollaston* etc. seien hier übergangen, aufgenommen sei nur das Verfahren, das bei *Heraeus* üblich ist. Das rohe Erz wird mit einem Gemisch von 1 T. Königswasser und 2 T. Wasser in Glasretorten unter 12 Zoll Wasserdruck (zur Beschleunigung der Lösung) behandelt. Die Lösung wird eingedampft und die trockne Masse auf 125 ° erhitzt, wodurch Palladium- und Iridiumchlorid zu Chlorür reduziert werden (es würde sonst mit Platinsalmiak Iridiumsalmiak mit niederfallen). Aus der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung fällt durch Salmiak reiner Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen ausscheidet. Aus der nach Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisen gefällt; der vom Eisen befreite Niederschlag wird wieder in Königswasser aufgenommen; aus der Lösung erhält man nochmals Platin- und Iridiumsalmiak. Aus den nun verbleibenden Mutterlaugen, sowie aus den Löserückständen des Erzes (die in Königswasser unlösliches Osmiridium enthalten) werden Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium erhalten. — Aus dem Platinsalmiak wird durch Glühen Platinschwamm gewonnen; er wird gepresst, in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel im Knallgasgebläse mit Sauerstoffüberschuss zusammengeschmolzen. — Auch der elektrische Ofen (pag. 56) ist zum Platinschmelzen geeignet.

Man erhält so iridiumhaltiges Platin; Iridiumgehalt ist für die meisten Zwecke unschädlich, erhöht sogar die Widerstandsfähigkeit. — Für physikalische Zwecke hat indessen *Heraeus* neuerdings Platin hergestellt mit nur 0,01 % Verunreinigung (meist Iridium).

Zur Gewinnung von Platin auf trocknem Wege haben *Deville* und *Debray* Methoden vorgeschlagen, die auf Schmelzen der Erze für sich in einem aus Kalk geformten Ofen und auf Schmelzen mit Bleiglanz beruhen. Bei ersterem Verfahren sollen die Beimengungen (mit Ausnahme von Rhodium und Iridium) vom Kalk aufgesogen oder verflüchtigt werden; auch beim zweiten Verfahren, das auf Bildung einer Bleiplatinlegierung und eines Bleisteines unter Zuzücklassung von unangreifbarem Osmiumiridium beruht, wird schliesslich nach dem Abtreiben etc. ebenfalls ein rhodium- und iridiumhaltiges Platin erhalten.

Quecksilber.

Produktion, Erze. Das den Alten bereits bekannte Quecksilber wurde früher hauptsächlich in Idria (Oesterreich) und Almadén (Spanien) gewonnen; 1848 kam hiezu Californien mit sehr grossen Erzlagern. Auch Italien liefert grosse Mengen von Quecksilber, dann Russland, Peru etc.

Im Jahre 1889 lieferten

Vereinigte Staaten	26 464	Flaschen.
Almadén	49 477	„
Idria	15 295	„
Italien	10 000	„

(Das Quecksilber wird in schmiedeeisernen Flaschen zu 34,5 kg in den Handel gebracht.)

Quecksilber findet sich zunächst gediegen; doch ist dieses Vorkommen für die Gesamtproduktion von untergeordnetem Werte. Das Haupterz ist der Zinnober, HgS mit 86,2 % Hg. Findet sich selten krystallinisch, gewöhnlich derb, eingesprengt oder als Anflug. Von bituminösen Substanzen begleitet bildet er das Quecksilberlebererz. Auch manche Fahlerze sind quecksilberhaltig (bis zu 17 % Hg). Von europäischen Gruben seien angeführt Almadén, Idria, Vallalta (Venetien), Toscana, Rheinpfalz (Wolfstein und Moschellandsberg).

Eigenschaften, Verwendung. Quecksilber ist silberweiss und von starkem Glanz. Es ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, das erst bei —39 ° fest und hämmerbar wird. Sdp. 360 °; es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Reines Quecksilber adhäriert nicht, sondern fliesst in Kugeln; unreines zieht einen Schweif. Ist beständig gegen die Atmosphärilien. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich zu rotem Oxyd, das bei höherer Temperatur wieder in Metall und Sauerstoff zerfällt. Wird von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure gelöst; verbindet sich leicht mit Chlor und Schwefel.

Findet Verwendung in physikalischen und chemischen Laboratorien (z. B. als Sperrflüssigkeit), zur Herstellung von Präparaten (Zinnober, Calomel, Sublimat etc.). Eine grosse Rolle spielt seine Verwendung bei der Gold- und Silberamalgamation; auch wird es zur Herstellung technisch verwendeter Amalgame (z. B. Zinnamalgam für Spiegel) in grösserer Mengen gebraucht.

Gewinnung. Es wird fast nur aus Zinnober gewonnen, sonstige Erze werden gegebenen Falles mit verarbeitet. Die Gewinnung beruht auf Destillation aus den Erzen ohne oder seltener mit Zuschlägen.

Wird Zinnober für sich bei Luftzutritt erhitzt, so entstehen Quecksilber und schweflige Säure

$$HgS + O^2 = Hg + SO^2;$$

wird Kalk zugeschlagen, so bindet dieser den Schwefel unter Bildung von Calciumsulfid und -sulfat:

$$4HgS + 4CaO = Hg^4 + 3CaS + CaSO^4;$$

Eisen wirkt entschwefelnd durch Bildung von Schwefeleisen:

$$HgS + Fe = Hg + FeS.$$

Immer sind an den Oefen ausgedehnte Kondensationsvorrichtungen erforderlich, um den Quecksilberdampf zu verdichten; dies ist nicht nur in ökonomischer, sondern auch in hygienischer Beziehung unbedingt erforderlich, da die Dämpfe äusserst giftig sind. Die Verluste sind trotzdem immer noch beträchtlich; man rechnet noch jetzt 6 % Verlust bei richtigem Betrieb. Dieser Verlust ist indessen zum guten Teile auf die Bildung von Stupp zu setzen, der sich in den Kondensationskammern absetzt und aus fein verteiltem Quecksilber, Quecksilberverbindungen, bituminösen Beimengungen der Erze, Kohlenwasserstoffen (Pyren, Phenanthren etc.) besteht. Durch die Essen der Anlage entweicht relativ wenig Quecksilber.

1) Gewinnung durch Röstung. Die Röstung behufs Gewinnung des Quecksilbers findet statt für quecksilberhaltige Fahlerze in Stadeln, sonst in Schachtöfen mit unterbrochenem und kontinuierlichem Betriebe, in Flamm- und Muffelöfen.

Beim Rösten der Fahlerze in Stadeln kondensiert sich das Quecksilber in den obern Erzschichten; diese werden schliesslich verwaschen und das Quecksilber behufs Reinigung aus eisernen Retorten destilliert.

Von Schachtöfen mit unterbrochenem Betriebe sei zunächst der alte Idrianer *Leopoldi*ofen erwähnt, dessen mittleren Teil mit dem Schacht Fig. 47 (*Stölzel, Metallurgie*) zeigt. Der Schacht ist durch rostartig durchbrochene Gewölbe (n, p, r) in Abteilungen zerlegt und hat Rostfeuerung. Auf das unterste Gewölbe n kommen die gröbsten Erzstücke zu liegen, darüber auf p mittlere Stücke und auf r das Erzklein und der Stupp in Schüsseln. Neben dem Schacht liegen Gewölbe (G, H) zur Luftzuführung. Durch die Kanäle ss′ ziehen die Dämpfe nach beiderseits 6 Kondensationskammern mit geneigtem Boden. Das Quecksilber fliesst aus ihnen durch Sammelrinnen nach einem Reservoir ab. In den letzten Kammern befinden sich mit Wasser überrieselte, schräg angeordnete Platten. — Neben diesen in Almadén sich noch im Betriebe befindenden Oefen sei der bedeutend ältere Aludelofen

angeführt. Er hatte einen einfachen Schacht, von dem aus durch einen Fuchs die Dämpfe in die Aludeln, halb mit Wasser gefüllte, in einander

Fig. 47.

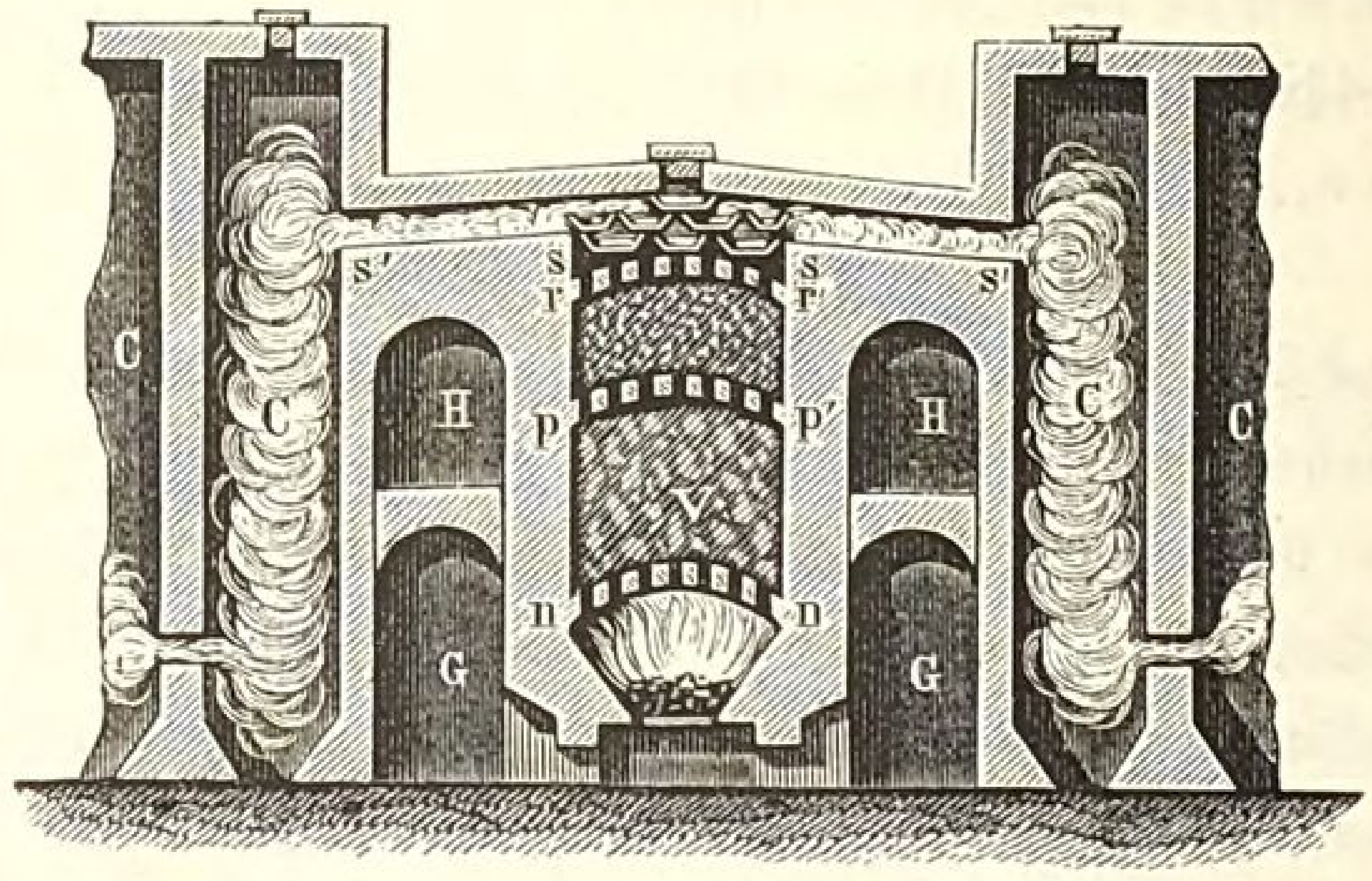


Fig. 48.

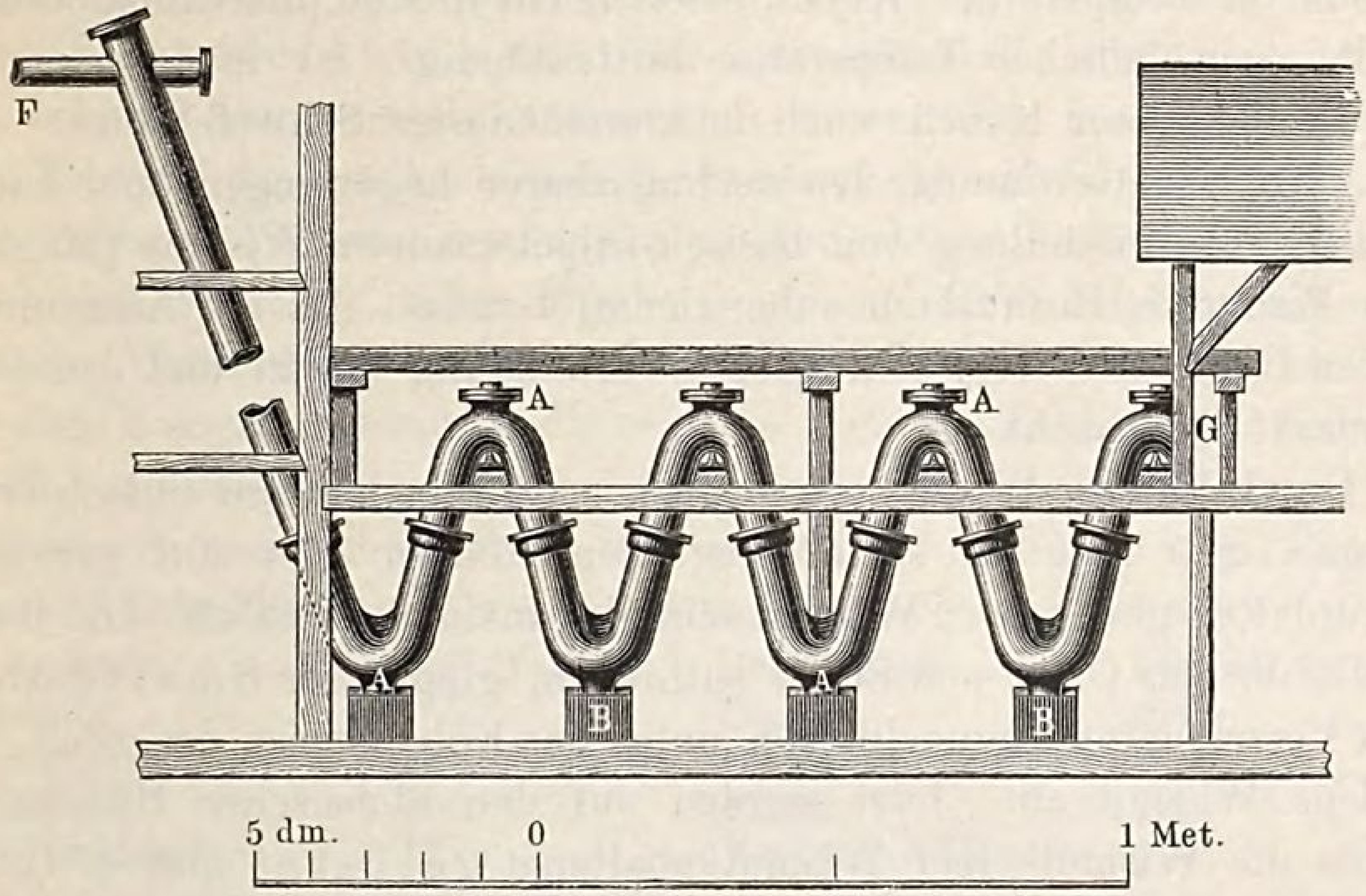


gesteckte Röhren (Fig. 48, *Stölzel*) geführt wurden. Die Röhren lagen in Reihen in den rinnenförmigen Vertiefungen zweier, gegen einander schwach geneigter Flächen, abwärts und wieder aufwärts gerichtet. Das Quecksilber floss an der tiefsten Stelle (in der Mitte) ab. An die Aludeln schloss sich eine Kondensationskammer an. — In Idria ging man dann zu Flammöfen (*Alberti*-Oefen) über, später zu Schachtöfen mit kontinuierlichem Betriebe, in denen die Erze oben aufgegeben, die Röstrückstände unten abgezogen werden. Von denen sei der viel verwendete *Exeli*ofen besprochen. Dieser ist ein zur Vermeidung von Quecksilberverlusten gepanzerter Schachtofen mit seitlichen Feuerungen. Das Quecksilber wird in 3 Reihen zickzackförmig gebogener, gusseiserner Röhren kondensiert, in die es direkt von der Gicht des Ofens aus gelangt. Die Röhren (Fig. 49, *Stölzel*) sind an den unten liegenden Ecken offen und tauchen dort in mit Wasser gefüllte Kästen zur Ansammlung des Quecksilbers. Am andern Ende des Röhrensystems schliessen sich Kondensationskammern an. — Zur Verwertung von pulverförmigen Erzen benutzt man den *Livermore*ofen, der dem *Hasenclever-Helbig*'schen Zinkröstofen nachgebildet ist.

Das erzielte Quecksilber wird immer behufs Befreiung von verunreinigenden Beimengungen durch Leder- oder Leinwandbeutel gepresst. Der Stupp (mit 60—90 $^0/_0$ Hg) wird durch Verwaschen oder

Pressen unter Zusatz von gelöschtem Kalk auf das Quecksilber verarbeitet; die Abfälle davon gehen wieder zur Röstung.

Fig. 49.



2) Gewinnung unter Zuschlag von Entschweflungsmitteln. Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen von Zinnober mit Kalk oder Eisen in geschlossenen Gefässen (ohne Luftzutritt) wird kaum mehr angewendet. Sie wurde in Röhren oder Retorten für pulverförmige oder zerkleinerte reiche Erze, sowie zur Verarbeitung des Stuppes durchgeführt.

Wismuth.

Produktion, Erze. Wismut scheint zuerst dem *Basilius Valentinus* (im 15. Jahrhundert) bekannt gewesen zu sein; verhüttet werden die Wismuterze erst seit ca. 70 Jahren. Fast die ganze Produktion fällt auf Sachsen (Blaufarbenwerke in Oberschlema und Pfannenstiel mit Erzlagern zu Schneeberg), das ca. 25 000 kg jährlich erzeugt; auch Australien, Bolivien und Peru etc. haben Wismuterze.

Das Hauptерz ist das gediegene Wismut, das meist krystallinisch vorkommt, mit 90 bis fast 100 % Wismut. Hiezu treten Wismutocker Bi^2O^3 mit 89,7 % und Wismutglanz Bi^2S^3 mit 81,2 % Bi. Die andern Erze sind ohne Bedeutung; ein grosser Teil des produzierten Wismuts stammt aus Hüttenprodukten, besonders aus der beim Treiben abfallenden Wismutglätte (vgl. pag. 215).

Eigenschaften, Verwendung. Wismut ist rötlich weiss, glänzend und von krystallinischem Bruche, ziemlich hart und spröde. Sp. G. 9,8; Schmp. 260 °. Läuft beim Schmelzen an der Luft gelb an; verdampft bei höherer Temperatur. Krystallisiert leicht in stumpfen Rhomboedern. Ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Ist in Salpetersäure und Königswasser löslich, auch in konzentrierter Schwefelsäure.

Wird zur Gewinnung leichtschmelzbarer Legierungen und hauptsächlich zur Herstellung von basisch-salpetersaurem Wismut (Magisterium Bismuthi, Bismuthum subnitricum) benutzt, das als Arzneimittel (gegen Dysenterie etc.) sehr grosse Verwendung besitzt und den Wismutmarkt beherrscht.

Gewinnung. Wismut wurde früher aus seinen Erzen einfach durch Aussaigerung in schief liegenden Röhren oder auf geneigten Heerdplatten gewonnen; Wismut schmilzt aus und fliesst ab. Die Rückstände, die das Oxyd und Sulfid enthielten, gingen zur Smaltearbeit; beim Verschmelzen sammelte sich unter der Kobaltspeise das noch vorhandene Wismut an. Jetzt werden auf den sächsischen Blaufarbenwirken die Wismut- und Wismutkobalterze geröstet und in Häfen, wie bei der Smaltearbeit, mit Eisen, Kohle und Schlacken verschmolzen. Unter der Schlacke sind dann 2 getrennte Schichten vorhanden: oben Kobaltspeise, unten Wismut. Nach dem Erstarren von Schlacke und Speise wird das Wismut flüssig abgestochen. Das Wismut wird durch Saigern dann noch gereinigt; als Gekrätz bleiben die fremden Metalle zurück, während Arsen verflüchtigt wird. Das Raffinat lässt man in halbkegelförmigen Formen erstarren. — Die beim Abtreiben wismuthaltigen Werkbleies erhaltene Wismutglätte wird (samt dem Heerde, der Blei und Wismut aufgesogen hat) gepocht und mit Salzsäure in der Kälte behandelt. Wismut geht als Chlorid in Lösung und wird mit Wasser als Oxychlorid gefällt. Durch Wiederholen dieser Operation wird ein Rest von Blei entfernt; das Oxychlorid wird nun in eisernen Tiegeln mit Kohle und Soda geschmolzen und so reduziert. In Frankreich werden oxydische Wismuterze mit Salzsäure extrahiert, dann das Wismut durch Eisen gefällt und unter einer Kohledecke zusammengeschmolzen.

Um das Wismut zur Darstellung von Magisterium arsenfrei zu bekommen, schmilzt man mit Salpeter. Auch Reinigung des Magisteriums auf nassem Wege ist üblich.

Antimon.

Produktion, Erze. Auch über die Gewinnung des metallischen Antimons machte *Basilius Valentinus* die ersten Angaben, während das Schwefelantimon (Grauspiessglaserz) schon im Altertum bekannt war und als Kosmeticum Anwendung fand. Die arzneiliche Verwendung von Antimonpräparaten war früher eine äusserst ausgebreitete. Antimon wird jetzt in Deutschland, Oesterreich-Ungarn, Frankreich, Portugal, Italien, England, Japan, den Vereinigten Staaten etc. erzeugt. Ueber die Produktion (insgesamt etwa 5000 Tonnen) sind die Angaben äusserst schwankend; es seien hier die Zahlen für Antimonmetall (und Regulus) angegeben, die *Heinzerling* z. T. auf Grund von Schätzungen zusammengestellt hat, wobei zu bemerken, dass England hauptsächlich Erze aus Queensland und Borneo verarbeitet.

Frankreich . . .	500	Tonnen.	Oesterreich . .	168,5	Tonnen.
Spanien	7	"	Ungarn . . .	364	"
Portugal	380	"	England . . .	1700	"
Italien	100	"	Japan	1720	"
Deutschland . . .	132	"	Vereinigte Staaten	100	"

Das Antimon wird fast nur aus dem Grauspiessglaserz (Grauspiessglanz), Sb^2S^3 mit 71,77 % Sb, gewonnen. Von lokaler Bedeutung ist das algerische Vorkommen von Weissspiessglaserz (Antimonblüte; dimorph: rhombisch als Valentinit, regulär als Senarmontit), Sb^2O^3 mit 83,4 % Sb; dann ist zu erwähnen Rotspiessglaserz (Antimonblende), Sb^2OS^2 mit 75 % Sb. — Auch andere Mineralien enthalten Antimon, z. B. die früher erwähnten Silbererze, dann Fahlerze, Nickelerze, ferner Bournonit, Berthierit, Boulangerit u. s. w. Dass Antimon bei Verhüttung von Erzen zur Speisebildung Veranlassung giebt, ist bereits erwähnt, ebenso dass bei der Bleiraffination oft antimonhaltige Abstriche erhalten werden. (Letztere werden durch Reduktion direkt zu Hartblei verarbeitet.)

Eigenschaften; Verwendung. Antimon ist von zinnweisser, etwas blaustichiger Farbe, besitzt starken Glanz und deutliches krystallinisches Gefüge. (Als feines Pulver, durch Zink aus Lösung gefällt, hat es schwarze Farbe.) Härter als Kupfer, ist es sehr spröde und wenig dehnbar; lässt sich zu Pulver zerreiben. Sp. G. 6,7; Schmp. 440°; bei Weissglut flüchtig. Unveränderlich an der Luft, wird es von Säuren nur sehr schwer angegriffen. Siedende konzentrierte Schwefelsäure führt es in Sulfat über; Salzsäure löst nur das fein verteilte Metall; Salpetersäure bildet Oxyde; Königswasser ist das beste Lösungsmittel.

Im Handel werden neben dem Antimonium crudum, dem aus den Erzen ausgesaigerten Schwefelantimon, das als solches vielfach direkt Verwendung findet, unterschieden Rohantimon oder Regulus Antimonii und Reinantimon oder Regulus Antimonii stellatus; letzterer so benannt von dem auf Reinantimon sich findenden Stern, der aus radialen Linien gebildeten, stern- bis farnkrautähnlichen Krystallisationszeichnung, die sich beim langsam und ohne Erschütterung erstarrten reinen Metalle zeigt.

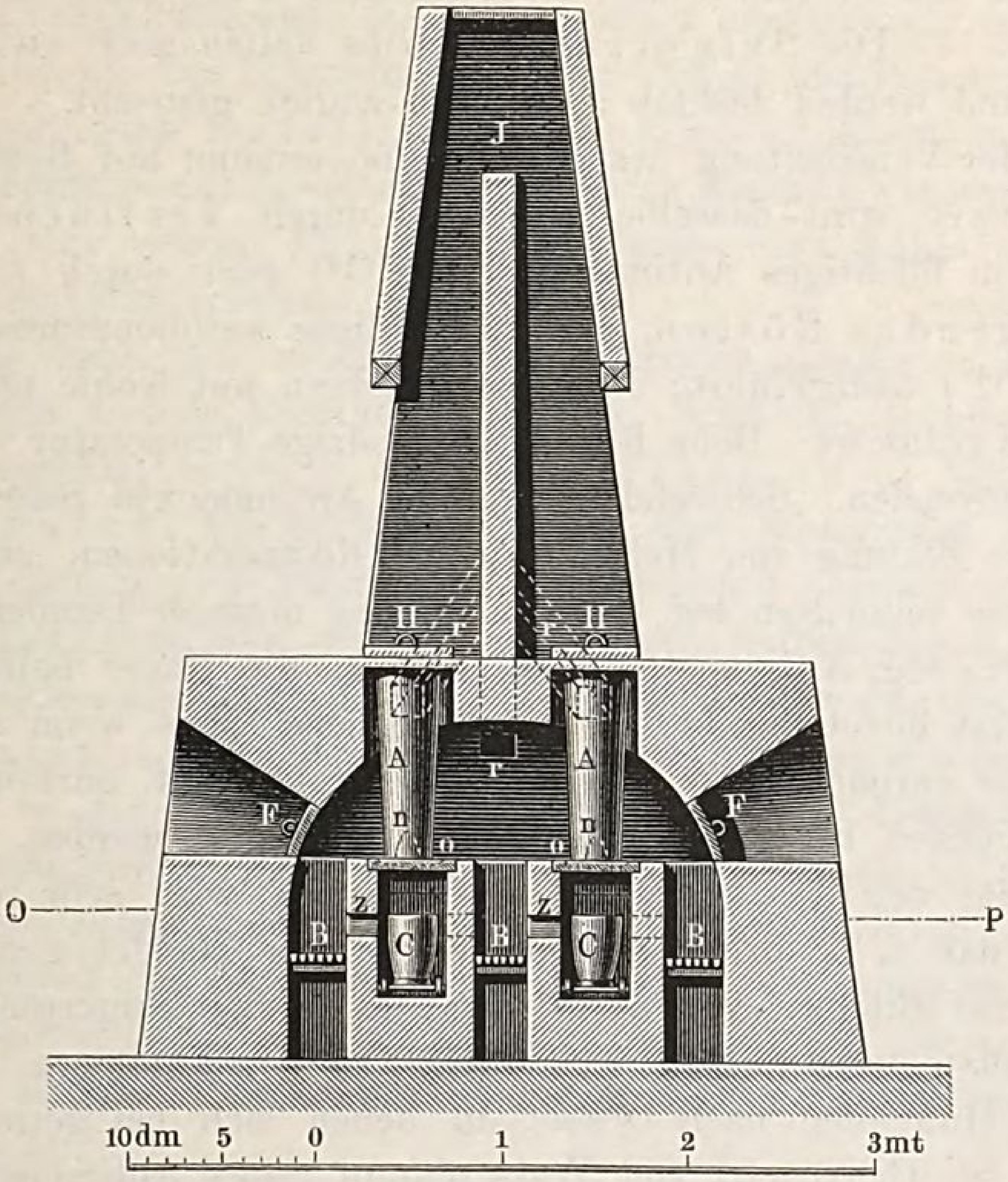
Verwendung findet Antimon hauptsächlich zur Herstellung von Legierungen: Hartblei, Britanniametall etc.; Antimon erhöht die Härte weicher Metalle, wie Zinn und Blei. Das durch Zink gefällte, fein verteilte Metall wird als Eisenschwarz zum Ueberziehen für Figuren benutzt, denen es stahlartiges Ansehen verleiht. Zur Herstellung der arzneilich verwendeten Antimonpräparate, sowie des Antimonzinnobers u. s. f. dient gewöhnlich reineres Grauspiessglaserz und Antimonium crudum.

Gewinnung. Bei Gewinnung von Antimon wird in der Regel zunächst durch Aussaigern aus den Erzen Antimonium crudum (Schwefelantimon) gewonnen und dann aus diesem der Regulus Antimonii, das Rohantimon, durch Röstarbeit (Röstreduktion) oder Niederschlagsarbeit gewonnen. Das so erhaltene Rohantimon wird durch Raffination in Reinantimon (Regulus Antimonii stellatus) übergeführt.

Das Aussaigern des Schwefelantimons geschieht in Töpfen und Röhren; auch Aussaigerung in Flammöfen mit nach der Mitte zu vertiefter Heerdsohle findet statt, wobei das Schwefelantimon von der tiefsten Stelle des Heerdes aus durch einen Stichkanal kontinuierlich nach aussen abfliesst. Beim Aussaigern in Töpfen stehen je 2 Töpfe übereinander, bei dem ältesten Verfahren der untere in Sand oder Gestübbe eingebettet, der obere, im Boden durchlochte auf diesem; die oberen Töpfe, in denen das Erz sich befindet, sind vom Brennmaterial umgeben. Oder es stehen die Töpfe, auch je zu zweien zusammengehörend, in Flammöfen, der obere von der Flamme umstrichen, der untere im Sandheerde des Ofens. Auch hat man die unteren Töpfe ausserhalb des Ofens angeordnet und durch Thonröhren mit den Saigertöpfen verbunden. Statt der Tiegel können auch Röhren verwendet werden. Am vorteilhaftesten arbeiten die französischen, ursprünglich zu Malbosc eingeführten Oefen, die kontinuierlichen Betrieb (im Gegensatz zu den vorigen) gestatten. Ein solcher Ofen ist in Fig. 50 *(Stölzel, Metallurgie)* abgebildet. In dem Ofen befinden sich

4 zur Aufnahme des Erzes bestimmte Thonröhren A; stehen auf Thonplatten o. Die Röhren werden durch die Flamme des auf den 3 Rosten B ver-

Fig. 50.



brennenden Brennstoffes von 2 Seiten erhitzt. Unter jeder Röhre steht ein fahrbarer Topf C zur Aufnahme des Saigerproduktes. Die Kanäle für die Töpfe sind beiderseits mit eisernen Thüren geschlossen und durch Züge z mit der Feuerung verbunden. Das Gewölbe des Ofens besitzt vier Oeffnungen für die Röhren und an beiden Seiten eine gewöhnlich geschlossene Oeffnung F zu Ausbesserungen und zur Auswechselung der Röhren. Die Bodenplatten o der Röhren sind mit kreisförmigen Ausschnitten zum Festhalten der Röhren versehen; in der Mitte haben sie eine konische Tropföffnung. Zum Wegschaffen der Rückstände aus den Röhren dient der Einschnitt n am untern Ende. Die Beschickung erfolgt von oben nach Abnahme der Thondeckel H. Die Feuergase ziehen von den Rosten in den gewölbten Ofenraum und von hier durch die Füchse r in die Esse I.

Das so erhaltene Antimonium crudum zeigt bei langsamer

Abkühlung strahlig-krystallinisches Gefüge, hat Metallglanz und graue, graphitähnliche Färbung. Es wird z. T. direkt als Anstreichfarbe, dann bei der Fabrikation der schwedischen Zündhölzer, zur Darstellung von Präparaten u. s. w. verwendet, zum grössten Teile aber auf Regulus verarbeitet. — Die Saigerrückstände halten noch viel Schwefelantimon und werden deshalb auch noch zugute gemacht.

Bei der Verarbeitung des Antimonium crudum auf Regulus durch Röstarbeit wird dasselbe entweder durch verflüchtigendes Rösten in flüchtiges Antimonoxyd (Sb^2O^3) oder durch nichtverflüchtigendes Rösten in nichtflüchtiges antimonsaures Antimonoxyd (Sb^2O^4) übergeführt; diese werden dann mit Kohle unter Zusatz von Alkali reduziert. Beim Rösten ist niedrige Temperatur (nicht über 350°) anzuwenden. Schwefelantimon und Antimonoxyd reagieren nicht etwa unter Bildung von Metall, wie bei Röstreaktionen, auf einander ein, sondern schmelzen bei verhältnismässig niederer Temperatur unter Bildung des sog. Antimonglases zusammen; die Masse ballt sich zusammen und bietet der Luft wenig Oberfläche. Erst wenn sich in der Hauptsache antimonsaures Antimonoxyd gebildet hat, darf beim nichtverflüchtigenden Rösten die Temperatur gesteigert werden.

Bei der verflüchtigenden Röstarbeit wird sehr reines Oxyd erhalten, das z. T. direkt als solches in den Handel geht. *Hering* oxydiert zur Bildung von Sb^2O^3 arme Erze und Saigerrückstände in einem Gasflammofen und kondensiert das Oxyd in Kammern. Oder man röstet in Muffelöfen nach *Oehme*, in denen sich bei geringem Luftzuge und bei Gegenwart von Wasserdampf reines Antimonoxyd bildet.

Zu nicht verflüchtigendem Rösten werden besonders Flammöfen verwendet mit geneigter Heerdsohle und einer muldenförmigen Vertiefung zur Aufnahme von anfangs aussaigerndem Schwefelantimon, sowie mit anschliessenden Kondensationskammern. Das Röstprodukt, die sog. Spiessglanzasche, ist Sb^2O^4 mit etwas Sb^2O^3 und Sb^2S^3; es wird meist noch in Muffelöfen totgeröstet.

Die Reduktion erfolgt durch Kohle und zwar behufs Vermeidung von Verlusten (infolge der Verflüchtigung von Metall als Oxyd) und zur Aufnahme des noch vorhandenen Schwefelantimons unter Zusatz von Fluss- und Deckmitteln. Als solche werden Soda, Potasche oder Glaubersalz verwendet. Sie liefern Alkalisulfid, das die verunreinigenden Metalle als Sulfosalze in einer leichtflüssigen Schlacke aufnimmt. Diese Reduktion wird durch Schmelzen in Flammöfen, seltener in Tiegeln, mitunter auch in Schachtöfen durchgeführt.

Bei der Niederschlagsarbeit wird Antimonium crudum

mit Eisen verschmolzen, wodurch Umsetzung in Schwefeleisen und Antimonmetall stattfindet. Diese würden sich bei ziemlich gleichem spez. Gewicht nicht trennen; man setzt Glaubersalz und Kohle zu, damit eine leichtflüssige, das Schwefeleisen als Sulfosalz enthaltende Schlacke entsteht. Das Schmelzen findet in Tiegeln und Flammöfen statt.

Die Gewinnung metallischen Antimons direkt aus Erzen geschieht meistens auf trocknem Wege durch ähnliche Prozesse. Oxydische Erze werden für sich mit Potasche und Kohle oder Soda und Weinstein verschmolzen.

Da das nach den verschiedenen Methoden erhaltene Rohantimon noch fremde Bestandteile (Eisen, Schwefel, Kupfer, Arsen, Blei etc.) enthält, muss es durch Raffination in Reinantimon, Sternregulus, übergeführt werden. Man schmilzt es zu diesem Behufe in Tiegeln oder Flammöfen entweder mit antimonsaurem Antimonoxyd und Alkali oder mit Schwefelantimon, Schwefeleisen, Glaubersalz und Kohle zusammen. Im ersteren Falle werden die fremden Metalle als Oxyde verschlackt; im zweiten Falle gehen sie als Schwefelmetalle in die Schlacke. Auch kann man durch Chloride (Kochsalz, Chlormagnesium, Carnallit) die fremden Metalle als Chloride verflüchtigen und verschlacken. — Blei lässt sich nach diesen Methoden nicht entfernen; bei Verarbeitung bleihaltiger Erze schmilzt man vor dem eigentlichen Niederschlagen zunächst mit wenig Eisen, wodurch Blei zuerst als Metall niedergeschlagen wird, und giebt erst danach mehr Eisen zu.

Arsen.

Produktion, Erze. Während das metallische Arsen den Alten nicht bekannt gewesen zu sein scheint, erwähnen sie der Arsengläser als Arsenikon; erst *Geber* (8. Jahrh.) spricht von weissem Arsenik. Das Metall war dem *Albertus Magnus* (13. Jahrh.) bekannt. — Die jetzige Produktion an Arsen und Arsenikalien betreffend, sei angeführt, dass

Grossbritannien (1890)	7276	Tonnen
Preussen (1890)	817	„
Freiberg i/Sachsen (1891)	1170	„

produzierte.

Arsen findet sich z. T. gediegen als Scherbenkobalt (Fliegenstein), z. T. als Arsenkies (Misspickel) FeAsS mit 46%

As und Arsenikalkies $FeAs^2$ mit 72,8% As. Dann sind anzuführen Speisskobalt und Kupfernickel, ferner arsenkieshaltige Zinnerze, und ist darauf hinzuweisen, dass sehr viele Kiese etc. Arsen enthalten. Arsen findet sich auch, doch selten, als Arsenblüthe (As^2O^3), Realgar (As^2S^2) und Operment (As^2S^3).

Erzeugte Produkte; Eigenschaften, Verwendung. Als Hüttenprodukte werden dargestellt metallisches Arsen (grauer Arsenik, Cobaltum) in untergeordneter Menge, dann arsenige Säure als Arsenikmehl (Giftmehl) und weisses Arsenglas, ferner Rotglas (künstlicher Realgar) und Gelbglas.

Das Metall kommt gewöhnlich in stahlgrauen, krystallinischen Schuppen von anfänglich starkem Glanze in den Handel; verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft bei 180° unter Bildung von arseniger Säure. Legiert sich mit Metallen und findet deshalb bei der Schrotfabrikation und zur Extraktion von Nickel, ausserdem zur Erzeugung des „indischen Feuers“ Verwendung.

Die arsenige Säure kommt als krystallinisches Arsenikmehl und als amorphes, geschmolzenes Arsenikglas in den Handel. Sie findet zur Gewinnung von Farben (Schweinfurter Grün etc.), bei Darstellung von Arsenpräparaten, beim Ausstopfen von Thieren, als Rattengift, in der Glasfabrikation als Entfärbungsmittel u. s. f. Verwendung. — Rotglas (künstlicher Realgar) hat meist 75% As, 25% S (As^2S^2 verlangt 70, bezw. 30%); Gelbglas ist ein durch geringe Beimengungen von Operment gefärbtes Arsenikglas mit etwa 3—6% As^2S^3. Sie finden als Malerfarben, zur Reduktion des Indigos in der Färberei, in der Gerberei als Enthaarungsmittel Verwendung; das hieher gehörige Rusma des Orients wird aus Kalk und Operment gemischt. Rotglas findet auch zur Darstellung des Weissfeuers in der Feuerwerkerei Verwendung.

Gewinnung. Das metallische Arsen wird aus Arsenkies und Arsenikalkies durch Erhitzen bei Luftabschluss gewonnen, während das natürlich vorkommende gediegene Arsen (Scherbenkobalt) gewöhnlich direkt in den Handel kommt:

$$FeAsS = FeS + As;$$
$$FeAs^2 = FeAs + As.$$

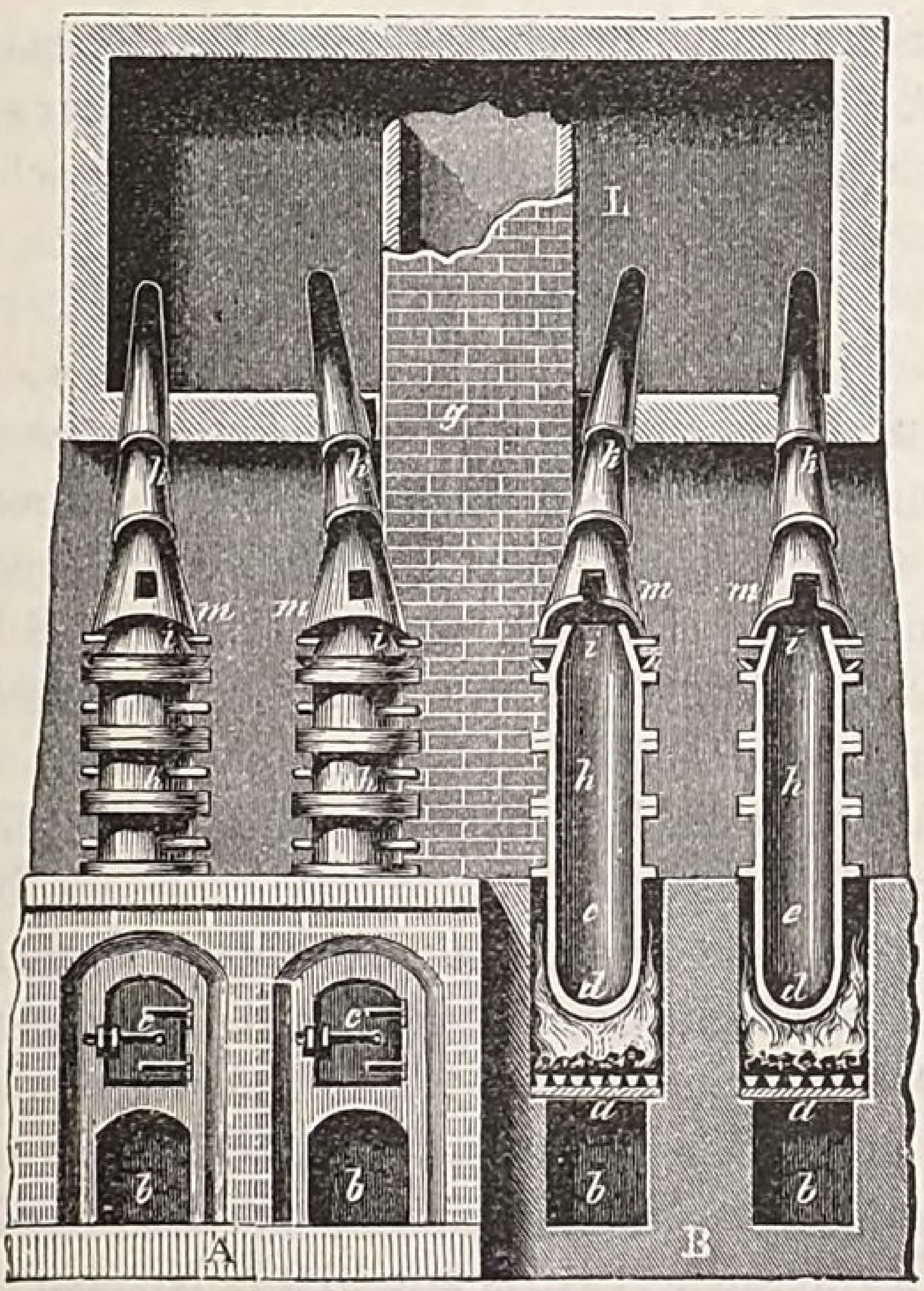
Der Kies wird in thönernen Röhren erhitzt, die zu beiden Seiten eines sog. Galeerenofens liegen und mit Vorlagen versehen sind. Zwischen Retorte und Vorlage liegt ein spiralig gerolltes Eisenblech, das in beide etwas hineingreift. Nach Beendigung der Sublimation wird

das Blech vorsichtig aufgerollt, um das dort abgelagerte Arsen unbeschädigt zu entnehmen. — Auch aus Arsenik und Kohle kann Arsen erhalten werden; doch ist dies Verfahren selten angewandt.

Arsenige Säure wird durch vorsichtiges Rösten der Arsenerze erhalten; sie verflüchtigt sich bei cca 190° und wird in geeigneten Kondensationsräumen als „Giftmehl" verdichtet. Zum Rösten werden meist Muffelöfen, deren Muffeln von aussen erhitzt werden, oder auch Röstflammöfen mit Gasfeuerung verwendet; Verunreinigung des Arseniks durch Russ etc. ist auszuschliessen. Zur Kondensation dienen gemauerte Giftkammern oder lange, häufig zickzackförmig angeordnete Kanäle. Die unreineren Partien des Giftmehls aus den dem Ofen zunächst liegenden Teilen der Kondensation werden doubliert, d. h. nochmals sublimiert.

Zur Herstellung der glasigen arsenigen Säure, des sog. Arsenglases, dient der in Fig. 51 *(Muspratt)* dargestellte Apparat.

Fig. 51.



A Vorderansicht, B Querdurchschnitt. aa Feuerroste mit Aschenlöchern bb und Thüren cc; dd Spielraum für die Flamme; g Schornstein.

ee Sublimierkessel aus Gusseisen, darüber die Ringe hh, als Kondensatoren dienend, und die Hauben ii mit trichterförmigen Röhren kk, deren Enden in die Kondensationskammern L hineinragen. Durch die Oeffnungen mm kann ein Draht eingeführt werden zur Reinigung bei Verstopfungen. Der Kessel wird beschickt und verlutiert; dann wird eine halbe Stunde lang mässig, später etwas stärker gefeuert (6 Stunden lang). Die arsenige Säure sublimiert und schmilzt an den Wandungen zu Glas; der Rest wird in L kondensiert.

Zur Wiedergewinnung von arseniger Säure aus Fuchsinrückständen werden dieselben nach dem *Leonhardt*'schen Verfahren in einem doppelheerdigen Flammofen verbrannt; die Gase und Dämpfe passieren einen *Siemens*'schen Regenerator zur völligen Verbrennung behufs Gewinnung weisser arseniger Säure. Die Abfallwärme wird zum Trocknen der Rückstände ausgenutzt.

Gelbglas wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von arseniger Säure mit 2—5% Schwefel im Raffinierkessel, der zur Darstellung des Weissglases dient.

Rotglas stellt man dar durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelkies und Arsenkies oder von Arsenikalkies und Schwefel in Thonröhren; wird durch Umschmelzen mit etwas Schwefel geläutert.

Nickel, Kobalt.

Produktion, Erze. Während das Nickel (oder wenigstens nickelhaltige Legierungen) den Chinesen schon länger bekannt war, ist es erst 1751 von *Cronstedt* als eigentümliches Metall erkannt worden. Die älteste Nickelhütte Europas wurde 1824 zu Gloggnitz in Niederösterreich errichtet. Vom Kobalt ist zu erwähnen, dass das erste Blaufarbenwerk in Sachsen 1571 erbaut wurde; die Schneeberger Blaufarbenwerke bestehen seit Anfang des 17. Jahrhunderts.

Kobalt wird metallisch kaum abgeschieden, die Blaufarbenwerke produzieren hauptsächlich Smalte. Nickel wird als Metall dargestellt und zwar etwa zur Hälfte in Deutschland (Preussen produzierte 1890 434 Tonnen), dann folgen Nordamerika, Oesterreich, Brasilien, Frankreich und Belgien. Von den zur Verhüttung gelangenden Nickelerzen ist das wichtigste der Rotnickelkies (Kupfernickel) NiAs mit 43,9% Ni, dann folgt Weissnickelkies, $NiAs^2$ mit 28,2% Ni, ferner nickelhaltige Kiese (Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies). Wichtig sind auch die Silicate, besonders die neukaledonischen Nickelmagnesia-

silicate (Garnierit oder Numeït mit gegen 15% Ni). Ferner kommen in Betracht nickelhaltige Speisen, die bei Blei-, Kupfer- und Silberprozessen abfallen. — Fast alle Nickelerze sind kobalthaltig und umgekehrt. Von speziellen Kobalterzen (zur Smaltefabrikation) seien erwähnt: Speisskobalt, $CoAs^2$ mit 28,1% Co, und Glanzkobalt, CoAsS mit 35,4% Co, ferner die oxydischen Erdkobalte: Kobaltschwärze, Kobaltblüthe etc. Auch hier kommen kobalthaltige Hüttenprodukte in Betracht.

Eigenschaften und Verwendung des Nickels. Nickel hat bei fast silberweisser Farbe starken Metallglanz. Das spez. Gew. ist 8,9; der Schmp. liegt zwischen 1390—1420° und zwar schmilzt kohlenstoffhaltiges Metall leichter, als reines. Die Nickelkohlenstofflegierungen entsprechen dem Gusseisen (Gussnickel). (Auch Silicium wird von Nickel aufgenommen). Nickel hat bedeutende Härte und Politurfähigkeit und in reinem Zustande auch grosse Dehnbarkeit, d. h. lässt sich leicht hämmern, walzen und zu Draht ziehen. Nickel ist schweissbar und lässt sich in Weissglut mit Stahl und Eisen zusammenschweissen; es ist etwas fester als Eisen und sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkungen der Luft und des Wassers. Beim Schmelzen nimmt das Nickel Gase auf, nach *Fleitmann* besonders Kohlenoxyd, wird dann beim Erstarren porös und büsst die Dehnbarkeit ein; diesem Uebelstande kann durch Umschmelzen mit Magnesium (etwa $^1/_{10}$%) oder Mangan abgeholfen werden. (Vielleicht ist hier, wie *Ledebur* annimmt, Nickeloxydulbildung der Grund der Verschlechterung.)

Nickel wird zum Ueberziehen (Plattieren), zur Herstellung von Geschirren, Laboratoriumsapparaten, besonders aber zur Gewinnung von Legierungen benutzt. Nickelsalze finden beim galvanischen Vernickeln Anwendung.

Nickelgewinnung. Bei der Nickelgewinnung haben wir die Gewinnung aus Sulfiden und Arseniden einerseits, die aus Silicaten von vornherein zu trennen.

Bei der Verarbeitung der arsenikalischen Erze und Hütten-Zwischenprodukte wird das Nickel zunächst in einer Speise, einer Nickelarsenlegierung konzentriert, bei den geschwefelten Erzen in einem Steine.

Arsenikalische Erze und Produkte werden, wenn Schwefelmetall oder mehr Arsen vorhanden ist, als zur Bildung der Speise (Ni^2As, resp. Co^2As) erforderlich, geröstet, was gewöhnlich in Stadeln, selten in Flammöfen durchgeführt wird. Das Röstgut, das noch die zur Speisebildung erforderliche Arsenmenge enthalten muss, wird in

Schachtöfen unter Zusatz von schlackenbildenden Mitteln reduzierend-solvierend verschmolzen. In dem obern Teile des Ofens werden Arseniate und Sulfate reduziert, im untern Teil die reduzierten Massen unter Bildung von arseniger und schwefliger Säure oxydiert. Es setzen sich dann NiO, CoO und CuO mit Arsen- und Schwefeleisen zu Arsennickel, -kobalt, -kupfer und Eisenoxydul um, welch letzteres in die Schlacke geht. Die Schlacken sind Gemenge von Eisenarseniaten und -silicaten mit etwas Kobalt. Ist Kupfer vorhanden, so sucht man dies in einen Stein zu treiben, indem man gegebenenfalls sogar schwefelhaltige Zuschläge giebt. Die so erhaltenen Speisen, die noch viel Eisen, dagegen relativ wenig Nickel enthalten, werden weiter konzentriert, durch wiederholtes Rösten und reduzierend-solvierendes Schmelzen, was im Schacht- oder Flammofen erfolgt. Auch durch Verblasen im Flammofen (unter Verschlackung des Eisens), sowie durch oxydierendes Schmelzen im Flammofen unter Zuschlag von Quarz und Schwerspath kann die Speise konzentriert werden; in letzterem Falle geht Eisen in die Eisenbaryumsilicatschlacke, Kupfer in einen Stein.

Die geschwefelten Erze, die zum Steinschmelzen kommen, sind nickelhaltige Schwefel- und Magnetkiese mit geringem Nickel- und Kupfergehalt. Dieser Nickel- und Kupfergehalt wird durch eine dem Kupfersteinschmelzen analoge Arbeit in einem Stein konzentriert, während das Eisen in die Schlacke getrieben wird. Die Erze werden partiell geröstet (in Haufen oder Stadeln, seltener in Kilns oder Schachtöfen); dann folgt das Rohsteinschmelzen in Schachtöfen, die sehr nieder sind, 1½—2 m hoch, um die Bildung von Eisensauen möglichst hintanzuhalten. Der Rohstein wird wieder geröstet und dann auf Konzentrationsstein verschmolzen. Der Konzentrationsstein wird auf dem kleinen Kupfergarheerd verblasen und so das Eisen möglichst verschlackt, der Garstein schliesslich mit Schwerspath und Kieselsäure verschmolzen.

Die so erhaltenen Steine und Speisen enthalten neben Nickel noch Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth an Arsen, resp. Schwefel gebunden. Sie werden auf trockenem oder nassem Wege zunächst in Nickeloxydul übergeführt. Beim trockenen Wege werden die Hauptmengen von Arsen und Schwefel durch Röstung, dann die letzten Anteile derselben durch Schmelzen mit Soda und Salpeter entfernt. Durch Auslaugen werden schliesslich die beim Schmelzen gebildeten Arseniate und Sulfate ausgezogen.

Auf nassem Wege kann man zu Nickeloxydul gelangen unter Lösung des ungerösteten Steines in Salzsäure; gewöhnlicher geht der

Extraktion die Röstung zur Entfernung von Arsen und Schwefel voraus. Das Röstgut wird dann in Salz- oder Schwefelsäure gelöst und nun folgen die Fällungsprozesse gewöhnlich in folgender Reihe: Zunächst werden Kupfer, Blei etc. durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann wird das Eisen durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalk oder Einleiten von Chlor oxydiert und durch kohlensauren Kalk gefällt. Das Kobalt wird nun durch weiteren Zusatz von Chlorkalk zur neutralen Lösung als Sesquioxyd und schliesslich das Nickel durch Kalk als Oxydul oder durch Soda als Carbonat geschieden. Dieser Niederschlag, bei Anwendung von Kalk stark gipshaltig, wird zur Ueberführung in schwerlösliches Oxydul geglüht, nach Zerkleinerung zur Umsetzung des Gipses mit Soda behandelt, das schwefelsaure Natron entfernt und das Calciumcarbonat mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht.

Zur Reduktion des Nickeloxyduls stampft man es, wenn „Pulvernickel" erzeugt werden soll, mit Holzkohle in Tiegel, wenn auf „Würfelnickel" gearbeitet wird, formt man unter Zusatz von Syrup, Mehlteig u. s. w. Kuchen, die man zu Würfeln von 1 cm Seite zerschneidet. Glüht man in Tiegeln oder bei kontinuierlichem Betriebe in Röhren, so wird das Oxydul zu Metall reduziert. Bleibt das Metall zu lange mit der Kohle in Berührung, so nimmt es viel Kohlenstoff auf, geht in Gussnickel über, das sogar schmelzen kann. (War das Nickeloxydul kupferhaltig, so erhält man direkt eine Kupfernickellegierung.)

Aus Silicaten (Garnierit) wird im Hochofen durch Verschmelzen mit Kohle unter Zuschlag von Flusspath, Soda, Manganerzen etc. in Neukaledonien direkt Roheisennickel (Eisennickellegierung mit bis 4 % C) dargestellt. Dieses Ferronickel wird dann in Frankreich im *Martin*ofen unter Zusatz von Nickeloxydul entkohlt. Gegen Ende des Prozesses wird zur Entfernung des Sauerstoffüberschusses manganhaltiges Rohnickel zugesetzt; Eisen und Silicium gehen in die Schlacke. — Arme Silicate werden auf Steine und Speisen verschmolzen.

Von Vorschlägen zur elektrolytischen Gewinnung von Nickel aus Steinen und Speisen soll später die Rede sein.

Bei Raffination des Rohnickels handelt es sich um Entfernung von Sauerstoff oder Kohlenstoff. Sie geschieht für Kohlenstoff durch Puddelprozesse, auch unter Zusatz von Nickeloxydul. *Garnier* entkohlt im *Bessemer*konverter. Sauerstoff kann durch Zusatz von Magnesium, Mangan, Phosphor etc. entfernt werden.

Kobalt, Smalte. Metallisches Kobalt, das in seinen Eigen-

schaften den Nickel sehr gleicht, wird zuweilen (durch Reduktion des Oxydes) dargestellt; es findet Verwendung bei dem der Vernickelung analogen Verkobalten. Meistens werden die Kobalterze (sog. „Zaffer") auf den Hütten auf Smalte verarbeitet. Die Smalte ist ein durch Kaliumkobaltoxydulsilicat blau gefärbtes Kaliglas. (Kali lässt sich nicht durch Natron oder Kalk ersetzen; diese liefern schmutzige, rotblaue Gläser.) Die gerösteten Erze, auch die Kobaltoxyde (s. o.) werden mit Quarz und Potasche in Häfen verschmolzen, die in einem Glasofen erhitzt werden. Es scheidet sich am Boden der Häfen die Kobaltspeise (Nickelarsen mit etwas Kobalt; geht zur Nickelarbeit) ab, das geschmolzene Kobaltglas wird heiss abgeschreckt und durch Mahlen, Verwaschen und Schlämmen auf die verschiedenen Smaltesorten verarbeitet. Je nach Farbe und Aufbereitung werden E-Sorten (Königsblau, Eschel) und C-Sorten (gröber aufbereitete Couleur) und das grobe Streublau (Blausand) unterschieden. Die Smalte findet als Farbe Verwendung in der Freskomalerei, zum Bläuen der Wäsche, dann in der Porzellan- und Glasmalerei.

Mangan, Chrom, Wolfram.

Mangan wird aus seinen Erzen selten für sich dargestellt; meist werden direkt die Legierungen, besonders Ferromangan, dann auch Mangankupfer gewonnen. Das wichtigste Erz ist der Braunstein (Pyrolusit) MnO^2; von sonstigen Erzen seien angeführt Psilomelan und Wad, dem Braunstein nahestehend, dann Braunit Mn^2O^3, Manganit $Mn^2O^4H^2$, Hausmannit Mn^3O^4, diese wie der Braunstein meist zur Chlorentwickelung verwendet, ferner Manganspath $MnCO^3$.

Mangan selbst wird dargestellt durch Reduktion der Erze mit Kohle (Kienruss, Oel) unter einer schützenden Schlackendecke; hinderlich ist einerseits die Schwerschmelzbarkeit, andrerseits die Leichtoxydierbarkeit. (Mangan muss unter Petroleum aufbewahrt werden.) Man erhält so zunächst einen kohle- oder siliciumhaltigen Regulus, der durch Umschmelzen unter Borax gereinigt wird. *Tamm* reinigt dieses „Gussmangan" dann durch Umschmelzen mit $^1/_8$ Mangancarbonat; er erhielt so aus einem Gussmangan mit 96,9 Mn, 0,85 Si, 0,95 C, 1,05 Fe (neben Al, Ca, P und S) ein Metall mit 99,9 Mn, 0,05 Fe, 0,015 Si und 0,025 C.

Auf Ferromangan für die Eisenindustrie werden Eisen- und Manganerze direkt in Hochofen unter Kalkzuschlag reduziert; Kupfer-

mangan erhält man durch Erhitzen von Kupfer, Braunstein und Kohle in Tiegeln.

Chrom wird erhalten als krystallinische Masse durch Zusammenschmelzen von Chromchlorid mit Zink und Alkalichlorid oder durch Reduktion des Chlorides mit Natrium. Durch Reduktion des Oxydes mit Kohle in Tiegeln wird es als Metallpulver erhalten; im elektrischen Ofen erhält man kohlenstoffhaltiges Metall, silberweiss, von spez. Gewicht 6,8, das Glas ätzt *(Borchers)*.

Aus dem Chromeisenstein, $FeCr^2O^4$, wird durch Reduktion im Hochofen Ferrochrom, eine Legierung von Eisen und Chrom, behufs Chromstahldarstellung erzeugt.

Wolfram. Von Wolframerzen ist hauptsächlich der Wolfram, $(FeMn)WoO^4$, von Bedeutung; von sonstigen seien noch Tungstein, $CaWO^4$, und Scheelbleierz, $PbWoO^4$, erwähnt.

Metallisches Wolfram wird erhalten durch Reduktion von Wolframtrioxyd (Wolframsäure WoO^3) mit Cyankalium oder Holzkohle in Tiegelschmelzöfen als graues Pulver vom spez. Gewicht 19; im elektrischen Ofen erhält man es als geschmolzenes, silberweisses Metall. *Biermann* bringt 90%iges Metall und auch reines Metall in den Handel.

Statt dieses Wolfram zur Herstellung der Legierungen zu verwenden, stellt man auch die Legierungen (Wolframeisen, Wolframkupfer etc.) direkt durch gleichzeitige Reduktion der betreffenden Oxyde dar.

Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium.

Aluminium. Nachdem *Davy* zu Anfang des Jahrhunderts die Darstellung des Metalles der Thonerde vergeblich auf elektrolytischem Wege versucht hatte, gelang sie 1827 *Wöhler*, der *Oersted*'s Versuchen folgend durch Einwirkung von Kalium auf Aluminiumchlorid zuerst das Metall als Pulver erhielt. Erst 1845 gelang es ihm durch Ueberleiten dampfförmigen Aluminiumchlorids über Kalium das Aluminium in Form kleiner Kügelchen zu erhalten. Die Fabrikation im Grossen begründet zu haben, ist das Verdienst *St. Claire Deville*'s, der von Napoleon III. unterstützt, die *Wöhler*'schen Versuche wieder aufnahm. Er verwandte statt des Kaliums das billigere Natrium und statt das Chloraluminiums das Doppelchlorid Chloraluminiumchlornatrium; zugleich richtete er seine Bestrebungen auf die billigere Gewinnung von Thonerde, Chloraluminium und Natrium. Die Fabrikation

des Aluminiums erfolgte dann in der Fabrik zu Salindres. Der Preis des Aluminiums sank von 3000 fr. (1854) bald auf 300 fr. (1862 130 fr.), der des Natriums von 2000 fr. auf 15 fr.

Jetzt wird das Aluminium, wie später bei der „Elektrometallurgie“ besprochen werden soll, auf elekrischem Wege gewonnen. Das meiste Aluminium liefert die Fabrik zu Neuhausen am Rheinfalle; ihre Produktion betrug 1891 168 669 kg (gegen 40 538 kg im J. 1890); die Weltproduktion mag etwa 400 000 kg betragen. Der Preis des reinen Metalls ist auf 5 M. pro kg gesunken, so dass, da das niedrige spez. Gewicht zu berücksichtigen ist, Aluminium jetzt mit zu den billigsten Metallen gehört.

Von den Eigenschaften des Aluminiums sei Folgendes erwähnt: Es ist zinnweiss, von lebhaftem Glanze und schönem Klange. Es lässt sich strecken, dehnen, zu Draht ziehen und zu Blechen auswalzen, steht in der Festigkeit zwischen Zinn und Zink. Durch Zumischung fremder Metalle wird es meist hart und spröde. Spez. Gew. 2,56. Schmp. cca 700°. Sehr gross ist seine spezif. Wärme; es schmilzt deshalb nur langsam. Sehr wertvoll ist es durch seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien; selbst beim Schmelzen oxydiert es sich nicht. Blattaluminium verbrennt dagegen mit lebhaftem Glanze. Löst sich leicht in Salzsäure, sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure; in konz. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Gegen Salpetersäure ist es sehr beständig. Auch gegen organische Säuren ist es ziemlich widerstandsfähig. Dagegen löst es sich in Aetzlaugen unter Wasserstoffentwicklung zu Aluminaten.

Verwendet wurde über die Hälfte der Gesamtproduktion bis vor Kurzem in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse (vgl. pag. 177), da es die Eigenschaft besitzt, Oxyde der schweren Metalle leicht zu reduzieren; jetzt soll der grössere Teil anderweitig zur Herstellung von Instrumenten etc., bei denen es auf Leichtigkeit ankommt, zu kunstgewerblichen Erzeugnissen u. s. w. Anwendung finden. Ueber die Aluminiumlegierungen s. sp.!

Von Darstellungsmethoden sind hier zunächst nur die älteren, nichtelektrometallurgischen zu besprechen. Auch die Gewinnung der Thonerde soll später besprochen werden; als Ausgangsmaterialien dienen Bauxit, Kryolith, Korund und Thone.

In Salindres (s. o.) führt man zunächst die aus Bauxit hergestellte Thonerde dadurch in Aluminiumnatriumchlorid über, dass man sie mit Kochsalz und Holzkohle gemengt in feuerfesten Thonretorten

unter Einleiten von Chlorgas der Destillation unterwirft. Das übergehende Doppelchlorid wird in einer Kammer kondensiert und dann im Flammofen durch Natrium unter Zugabe von Kryolith (als Flussmittel) reduziert.

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = Al^2Cl^6 + 3CO.$$

$$Al^2Cl^6 + 6Na = 2Al + 6NaCl.$$

Netto stellt Aluminium dar durch Zersetzung von Kryolith ($Al^2Fl^6 . 6NaFl$) mit Natrium. Kryolith wird unter Zusatz von Kochsalz (als Flussmittel) geschmolzen und in der feurigflüssigen Masse Natrium untergetaucht, um so Natriumverluste zu vermeiden. Aus dem bei der Umsetzung entstehenden Fluornatrium

$$Al^2Fl^6 . 6NaFl + 6Na = 2Al + 12FlNa$$

wird durch Aluminiumsulfat *(Winkler)* wieder Kryolith erhalten:

$$12NaFl + Al^2(SO^4)^3 = Al^2Fl^6 . 6NaFl + 3Na^2SO^4.$$

Grabau stellt aus Fluoraluminium durch Einwirkung von Natrium Aluminium her nach

$$2Al^2Fl^6 + 6Na = 2Al + Al^2Fl^6 . 6NaFl$$

und will nach

$$Al^2Fl^6 . 6NaFl + Al^2(SO^4)^3 = 2Al^2Fl^6 + 3Na^2SO^4$$

das Fluoraluminium regenerieren.

Natrium. Das Natrium, das wie erwähnt bei der Aluminiumdarstellung benutzt wird, auch in der Fabrikation organischer Präparate vielfach Verwendung findet, wurde zuerst von *Davy* elektrolytisch aus Chlornatrium erhalten; jetzt wird es durch Destillation von kohlens. Natrium mit Kohle dargestellt:

$$Na^2CO^3 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Kohlens. Natrium wird mit Holzkohle und Kreide (zur Versteifung) gemengt kalziniert und in eisernen Retorten bei Weissglut destilliert. Zuerst kommt Kohlenoxyd, dann Natrium in Dampfform; letzteres wird in der Vorlage kondensiert. Es wird unter Petroleum aufgefangen und umgeschmolzen. — *Castner* verwendet zur Reduktion von Natriumhydroxyd sog. Eisencarbid, erhalten durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Teer; das Carbid ist wohl nur durch Eisen beschwerte Kohle. Er gibt für die Umsetzung die Gleichung

$$4NaOH + FeC^2 = Na^2CO^3 + Fe + 2H^2 + CO + Na^2.$$

Netto reduziert Natriumhydroxyd durch Kohle; er lässt bei der Reduktion in einem geeigneten Gefässe kontinuirlich geschmolzenes Natriumhydroxyd zufliessen; das Natrium fliesst oben seitlich ab, das Natriumcarbonat unten. Ist die Kohle verbraucht, so wird davon frisch zugegeben.

Kalium wird aus dem Carbonat analog wie Natrium gewonnen. Die hiebei stattfindende, störende Bildung von explosivem Kohlenoxydkalium (Hexaoxybenzolkalium, $C_6O_6K_6$) soll angeblich jetzt gänzlich vermieden werden können.

Magnesium, das entzündet mit blendend weissem Lichte verbrennt und deshalb hauptsächlich zu Beleuchtungszwecken Verwendung findet (vgl. pag. 80), wird aus Chlormagnesium oder Carnallit ($MgCl^2 . KCl$) durch Einwirkung von Natrium (analog der Gewinnung des Aluminiums) erhalten. Wie es zuerst von *Bunsen* elektrolytisch aus Chlormagnesium erhalten wurde, wird es jetzt auch elektrolytisch im Grossen hergestellt, wie später gezeigt werden soll. Auch die elektrolytische Darstellung von Natrium soll später besprochen werden.

ELEKTROMETALLURGIE.

Allgemeines. In der Elektrometallurgie sind diejenigen Verfahren zusammenzustellen, bei denen unter Anwendung elektrolytischer Energie metallurgische Prozesse durchgeführt werden. Galvanoplastik und Galvanostegie sollen später, soweit erforderlich, besprochen werden.

Die erste Anwendung im Grossen der seit Anfang des Jahrhunderts erforschten elektrischen Scheidung von Metallen strebte seit 1835 *Becquerel* an; er röstete Silber-, Kupfer- und Bleierze sulfatisierend, laugte aus und unterwarf die Lösungen der Elektrolyse. Auch *Holfe* und *Pioche* arbeiteten etwa um dieselbe Zeit in dieser Richtung; später beschäftigte sich (1847) *Maximilian von Leuchtenberg* mit der elektrischen Raffination von Kupfer. Praktisch betrieb die Kupferraffination seit 1865 *Elkington* unter Verwendung *Wilde*'scher magnetoelektrischer Maschinen; er schlug auch vor Kupfer zu gewinnen unter Verwendung löslicher Anoden von Kupferstein. Von etwa 1878 an traten zahlreiche Vorschläge zu elektrometallurgischen Prozessen hervor; auch die Hüttenwerke (besonders Oker) nahmen sich nun der Prozesse an. Durch die Einführung der dynamoelektrischen Maschinen gelangte die Elektrometallurgie zur heutigen, stets wachsenden Bedeutung.

Betrifft das bisher Gesagte die elektrische Scheidung der Metalle aus wässeriger Lösung, die Hydroelektrometallurgie, so sei bezüglich der Scheidung der Metalle aus geschmolzenen Elektrolyten, der Pyroelektrometallurgie, angeführt, dass ihre Anwendung im Grossbetriebe erst der neuesten Zeit angehört, wenn auch schon lange die Zerlegung solcher geschmolzener Elektrolyten durch den elektrischen Strom bekannt war, auch im Kleinen ausgeführt wurde, wie auch Vorschläge zu technischer Durchführung nicht fehlten.

Leiten wir den galvanischen Strom durch einen Leiter zweiter Ordnung — durch einen „kaltflüssigen“, d. h. eine wässerige Lösung, oder einen „heissflüssigen“, d. h. durch ein geschmolzenes

Salz — so findet Zerlegung dieses Salzes statt. In einer Kupfersulfatlösung z. B. erfolgt sie in der Weise, dass am negativen Pol (der Kathode) der elektropositive Teil, das Kupfer, als Kation sich niederschlägt, während am positiven Pol (der Anode) der elektronegative Teil, der Schwefelsäurerest SO^4, resp. Sauerstoff als Anion auftritt. Es findet Zersetzung statt zunächst in Cu und SO^4:

$$CuSO^4 = Cu + SO^4;$$

SO^4 setzt sich dann sekundär mit Wasser um in SO^4H^2 und O:

$$SO^4H^2O = SO^4H^2 + O.$$

Nehmen wir als positiven Pol eine unlösliche Anode, z. B. Platin, so entweicht der Sauerstoff; nehmen wir eine lösliche Anode, z. B. Kupfer, so geht immer gerade soviel Kupfer an der positiven Elektrode in Lösung, als sich an der negativen Elektrode abscheidet:

$$Cu + SO^4H^2 + O = CuSO^4 + H^2O.$$

Wir können sonach die Lösungen des Elektrolyten auch auf elektrischem Wege herstellen, statt wie sonst auf chemischem; erstere Methode ist, wenn durchführbar, die rationellere: es wird an chemischer Arbeit gespart, da hier die arithmetische Summe von Zersetzungs- und Bildungswärme in Betracht kommt. In unserem besprochenen Falle wird sie gleich Null.

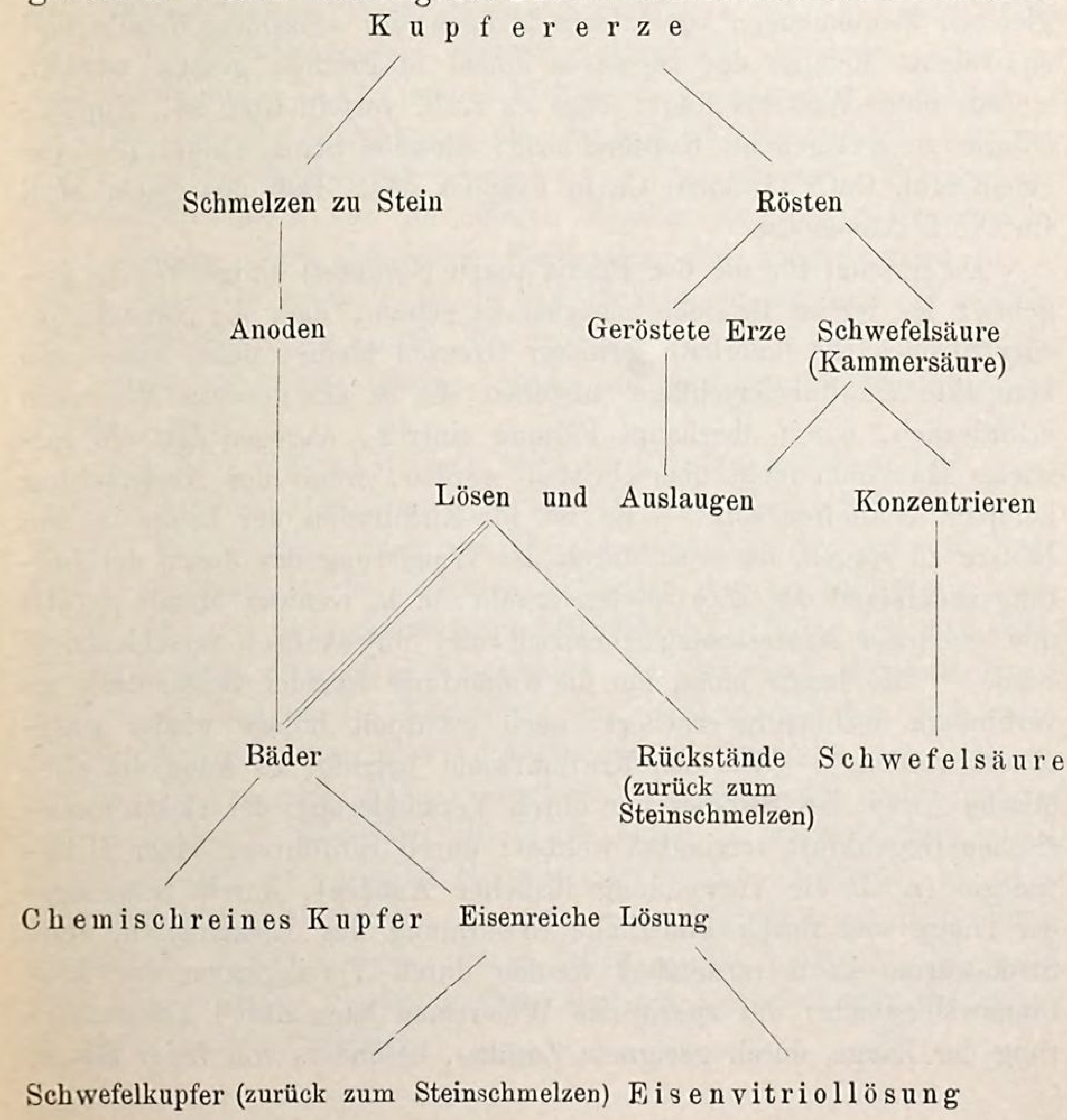
Zersetzen wir einen geschmolzenen Elektrolyten, z. B. Chlormagnesium, so erfolgt die Zersetzung in analoger Weise; es bildet sich Magnesium und Chlor:

$$MgCl^2 = Mg + Cl^2.$$

(Dass bei einzelnen Methoden, z. B. der *Cowles*'schen Aluminiumdarstellung nur die Wärmeentwicklung des Stromes in Betracht kommt, soll dort erläutert werden.)

Betrachten wir nun vorerst ein durchgebildetes Verfahren etwas näher und zwar das Verfahren von *Marchese* zur Gewinnung von Kupfer aus Erzen. Ein Teil der zu verhüttenden Erze wird auf einen Kupferstein (Rohstein) verschmolzen mit cca 30% Cu, 40% Fe und 30% S; aus diesem Rohstein werden dünne Platten, die Anoden (+Pole) gegossen. Ein anderer Teil der Erze wird geröstet; die dabei entweichende schweflige Säure wird auf Schwefelsäure verarbeitet, von der ein Teil zur Laugung des gerösteten Erzes benutzt wird, ein anderer Teil konzentriert und verkauft wird. Die durch systematisches Laugen erhaltene eisenhaltige Kupfersulfatlösung bildet den Elektrolyten für die Bäder, Kupferstein die Anoden und dünne Kupferplatten die Kathoden. Durch den elektrischen Strom wird der Kupfervitriol zersetzt; das Kupfer schlägt sich auf der Kathode nieder, während die Schwefel-

metalle der Anoden gelöst werden. Die bei der Lösung gebildeten Eisensalze und Schwefelsäure verhindern das Niederschlagen von Eisen aus dem Eisenvitriol und die Entwicklung von Wasserstoff; das Kupfer setzt sich chemisch rein und fest an den Kathoden ab. Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung zu erhalten, wird dieselbe durch Röhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern hergestellt. Die ausgenutzten Anoden werden auf Schwefel oder Schwefelsäure verwertet. Enthält die Lösung in den Bädern schliesslich zu viel Eisen, so wird sie entfernt. Die letzten Spuren von Kupfer werden durch Schwefelwasserstoff (aus Lauge und Rohstein) gefällt; dabei wird auch der Eisenvitriol reduziert und die freie Säure neutralisiert. Der Eisenvitriol kann durch Krystallisation gewonnen werden. Die folgende Tabelle veranschaulicht den Kreislauf:



Bezüglich der Einrichtung sei bemerkt, dass die Werke von *Casarza*, wo dieses Verfahren eine Zeitlang ausgeführt wurde, 20 Siemenssche Maschinen für Elektrolyse besassen, die mit einer Spannung von 15 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je 12 Bäder bedienten.

Die Erzeugung des Stromes mittelst der jetzt allein für elektrometallurgische Zwecke verwendeten Dynamomaschinen und die sonstigen hier einschlägigen, mehr physikalischen Einzelheiten sollen hier nicht besprochen werden; das würde zu weit führen. Es sei in dieser Hinsicht auf die Spezialwerke über Elektrometallurgie und die Handbücher der Physik verwiesen. (Eine sehr gute Zusammenstellung enthält *Schnabel*'s Hüttenkunde.) Hier sei nur daran erinnert, dass dem *Ohm*'schen Gesetz entsprechend die Einheit der Strommenge, 1 Coulomb, stets die gleiche Metallmenge, z. B. 1,1183 mg Silber *(Kohlrausch)* fällt; ferner dass nach dem *Faraday*'schen Gesetz durch die gleichen Strommengen äquivalente Mengen der einzelnen Metalle und äquivalente Mengen der negativen Jonen in Freiheit gesetzt werden, woraus ohne Weiteres folgt, dass es z. B. vorteilhafter ist, Kupferchlorür zu zerlegen als Kupferchlorid; dieselbe Strommenge, die aus einem Mol. $CuCl^2$ 1 Atom Cu in Freiheit setzt, fällt aus einem Mol. Cu^2Cl^2 2 Atome Cu.

Dann seien für die der Praxis (nach *Schnabel*) einige Winke gegeben: Es ist im Betriebe zunächst zu achten, dass die Stromdichte oder Stromstärke innerhalb gewisser Grenzen bleibe, damit reine und kompakte Metallniederschläge entstehen. Es ist ein gewisses Minimum erforderlich, damit überhaupt Fällung eintritt, dagegen darf ein gewisses Maximum nicht überschritten werden, wenn der Niederschlag kompakt festhaften soll. — Es ist für Zirkulation der Lauge in den Bädern zu sorgen, da sonst durch die Wanderung der Jonen der Leitungswiderstand des Elektrolyten erhöht, d. h. weniger Metall gefällt und auch der Niederschlag chemisch und physikalisch verschlechtert wird. — Die Lauge muss, um die Anhäufung fremder Bestandteile zu verhindern, rechtzeitig erneuert, auch eventuell immer wieder angesäuert werden. — Was den Kraftaufwand betrifft, so kann die chemische Arbeit des Stromes nur durch Verminderung der elektromotorischen Gegenkraft verringert werden: durch Einführung einer Hilfsenergie (z. B. die Verwendung löslicher Anoden), durch Bewegung der Lauge und durch künstliche Erwärmung des Elektrolyten. Die Stromwärme kann vermindert werden durch Verringerung der Leitungswiderstände: der spezifische Widerstand kann durch Konzentrierung der Lauge, durch geeignete Zusätze, besonders von freier Säure,

durch Zirkulation der Lauge und durch künstliche Erwärmung des Elektrolyten erniedrigt werden. Der Leitungswiderstand des Elektrolyten nimmt ferner mit der Verringerung des Elektrodenabstandes ab.

Indem wir nun zur Besprechung einzelner, wichtigerer elektrolytischer Prozesse übergehen, werden wir unterscheiden zwischen Prozessen auf nassem und auf trockenem Wege, zwischen hydro- und pyroelektrometallurgischen Prozessen (s. o.).

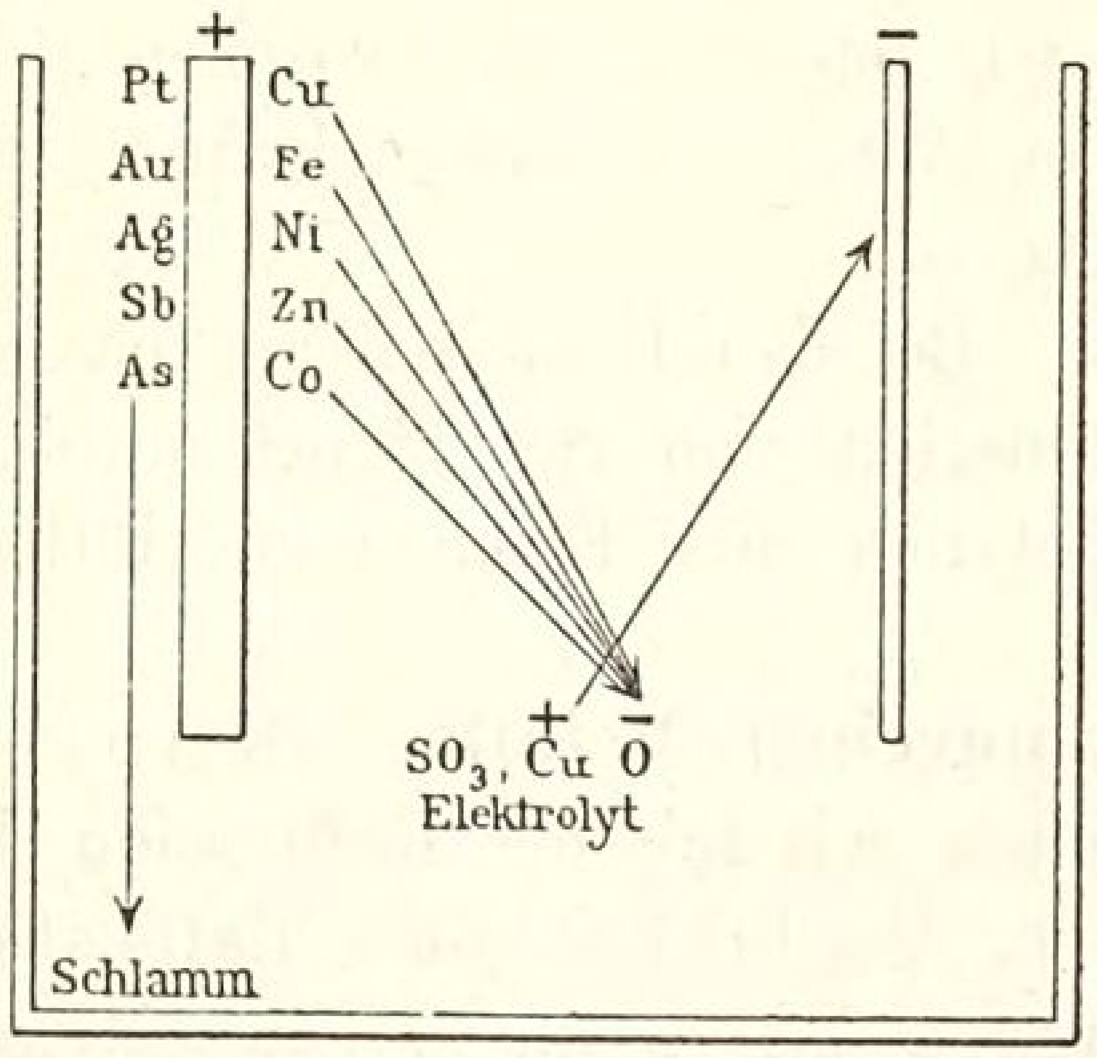
I. Prozesse auf nassem Wege. Bei den Prozessen auf nassem Wege werden wir trennen die Raffination und Scheidung unreiner Metalle und die Gewinnung von Metallen aus Erzen und Hüttenprodukten.

1) Raffination und Scheidung unreiner Metalle. (Kupfer, Zink, Blei, Silber, Gold.) Indem wir mit der Raffination des Kupfers beginnen, sei bezüglich der Möglichkeit einer Raffination auf elektrolytischem Wege daran erinnert, dass wenn unreines Metall, d. h. ein Metallgemenge, elektrometallurgisch verarbeitet wird, an der Anode die elektropositivsten Metalle am leichtesten in Lösung gehen, während an der Kathode die elektronegativsten am leichtesten abgeschieden werden. Bei geringer Stromdichte fallen nur die edleren Metalle aus, bei grösserer auch die unedlen. Die elektrische Raffination des Kupfers wird um so schwieriger, je unreiner Anode und Elektrolyt sind und je geringer der Kupfergehalt der Lauge. Es muss also mit reinerem Schwarzkupfer als Anode und reiner Lösung, sowie mit geringer Stromdichte gearbeitet werden.

Das Schwarzkupfer wird zu Platten gegossen und diese, passend durch Kupferleitungen verbunden, abwechselnd mit Reinkupferplatten in hölzerne, innen mit Blei ausgekleidete und geteerte Holzkästen eingehängt; die einzelnen Fällzellen sind terassenförmig angeordnet und mit stark saurer Kupfersulfatlösung gefüllt. Der elektrische Strom bewirkt nun, dass die Anoden, die Schwarzkupferplatten, sich lösen, und dass an den Kathoden, den Reinkupferplatten, sich reines Kupfer niederschlägt. Das Verhalten der Bestandteile des Schwarzkupfers ist nun nach *Kiliani* folgendes: Kupferoxydul geht zunächst in den Schlamm, wird aber allmählich durch die Schwefelsäure gelöst. Schwefelkupfer in geringen Mengen geht in den Schlamm; ist es in grösserer Menge vorhanden, so geht es in Lösung unter Schwefelabscheidung. Silber, Gold, Platin fallen in den Schlamm. Wismuth, Zinn und Antimon werden gelöst, aber als basisches Salz wieder ge-

fällt. Antimonsäure geht in den Schlamm. Arsen geht als arsenige Säure in Lösung; ist die Lauge damit gesättigt, so fällt es als arsenigs. Salz in den Schlamm. Arsensäure geht in den Schlamm. Blei geht als Sulfat in den Schlamm. Eisen, Kobalt, Nickel, Zink werden als Sulfate gelöst. Schematisch ist dies in Abb. 52 *(Muspratt)* dargestellt. Die Lauge fliesst durch die terassenförmig aufgestellten Zellen kontinuierlich herab und wird dann wieder aufgepumpt, bis Erneuerung erforderlich wird.

Fig. 52.



Bezüglich des Zinks wäre zu erwähnen, dass *Nahnsen* die nach *Rössler* und *Edelmann*(vgl.pag.217) durch Zinkentsilberung erhaltene Zinksilberlegierung elektrolytisch verarbeiten will. Silber falle in den Anodenschlamm; das Zink scheide sich an der Kathode unter gewissen Bedingungen kompakt aus.

Für Blei ist anzuführen das *Keith*'sche Verfahren zur Entsilberung und Raffinierung des Werkbleis. Beim *Keith*prozess werden Platten aus Werkblei in Musselinsäcken als Anoden in eine Lösung von Bleiacetat eingehängt; als Kathoden dienen Messingbleche. Das Blei wandert von der Anode zur Kathode; Silber, Arsen, Antimon etc. bleiben als Schlamm in den Anodensäcken zurück. Durch Verschmelzen des Schlammes mit Soda und Salpeter wird das Silber gewonnen.

Silber raffiniert *Möbius*, indem er es in Plattenform in eine Lösung von Salpetersäure als Anode hängt. Es gehen Silber und Kupfer in Lösung; Silber schlägt sich auf der Kathode (Silber oder versilbertes Kupfer) schwammig oder krystallinisch nieder; an der Anode werden in Beuteln Bleisuperoxyd, Gold, Platin, Antimon (und etwas Silbersuperoxyd) aufgefangen. Das Silber wird von der Kathode mit Bürsten abgenommen; es soll $^{999}/_{1000}$ Feingehalt haben. Das Kupfer bleibt, so lange die Lösung nicht zu silberarm wird, in derselben.

Gold. Zur Raffination platinhaltigen Goldes bringt die norddeutsche Affinerie (Hamburg) die Goldbleche als Anoden in ein neutrales Bad von Goldchlorid; als Kathode dient reines Gold. Das Gold löst sich an der Anode und scheidet sich an der Kathode aus; die Platinmetalle fallen in den Kathodenschlamm.

2) Gewinnung von Metallen aus Erzen und Hüttenprodukten. Indem zunächst nur kurz erwähnt sei, dass man auch die Gewinnung des Goldes durch Amalgamation elektrisch unterstützt, um die Goldausbeute zu erhöhen und die Quecksilberverluste zu verringern z. B. beim *Molloy*'schen Verfahren, ist zu betonen, dass wir bei der Gewinnung von Metallen aus Erzen und Hüttenprodukten zwei Gruppen von Verfahren zu unterscheiden haben. Entweder werden die Erze ausgelaugt und die Laugen elektrolysiert, wobei das Lösungsmittel durch den elektrischen Strom regeneriert werden kann, oder es werden die Erze direkt als Anoden im Bade selber gelöst.

Im letzteren Falle kommt es darauf an, ob die Erze gute Leiter der Elektricität sind, d. h. ohne weiteres als Anoden verwendet werden können, oder nicht. Nach *Kiliani* sind gute Leiter: Glaserz, Rotgiltigerz; Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz; Bleiglanz; Speisskobalt, Kobaltkies, Kobaltglanz; Nickelglanz, Rot- und Weissnickelkies; Zinnstein; Schwefelkies, Magnetkies, Magneteisenstein. Schlechte oder Nichtleiter sind: Rotkupfererz, Kupferlasur, Malachit, Fahlerz, Kieselkupfer; Weiss-, Grün-, Rot- und Gelbbleierz, Anglesit, Bournonit; Zinnzwitter, Zinnkies; Zinkblende, Galmei, Kieselzinkerz; Antimonit; Speerkies; Eisenglanz, Eisenspath, Braun-, Titaneisenstein, Blackband, Bohnerz.

a) **Getrennte Laugung.** Für Kupfer kommen hier, abgesehen von der Möglichkeit der elektrolytischen Verarbeitung der bei der Verhüttung der Erze auf nassem Wege erhaltenen Kupferlösungen, das *Siemens-Halske*'sche und das *Höpfner*'sche Verfahren in Betracht.

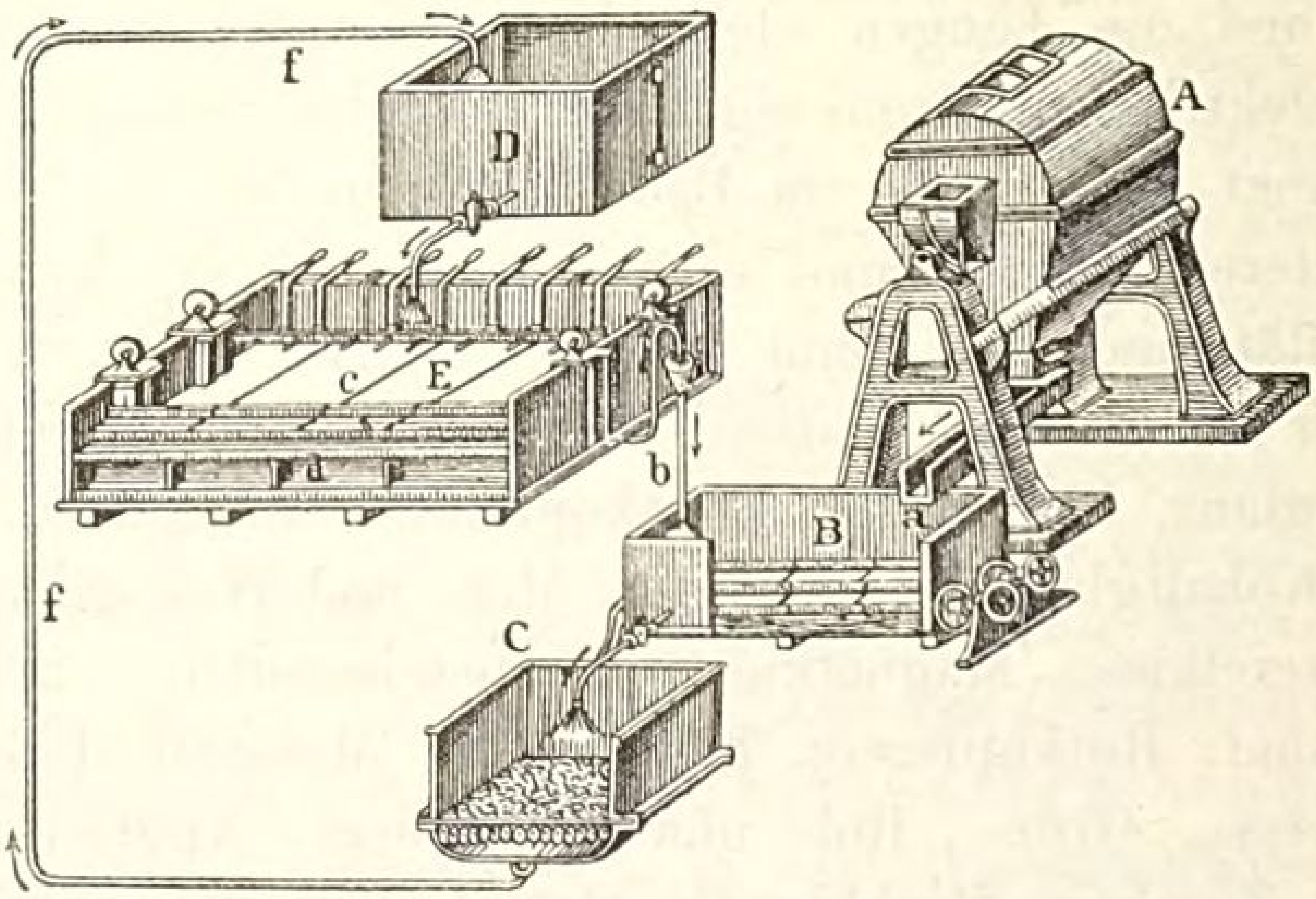
Beim *Siemens-Halske*verfahren wird eine Lösung von Eisen- und Kupfersulfat bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure (zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit) der Elektrolyse unterworfen. Sie wird ununterbrochen dem Kathodenraum zugeführt, wo sich ein Teil des Kupfers an der Kathode abscheidet, fliesst dann zum Anodenraum und wird am Boden desselben abgezogen. Während dieses Niedersinkens wird das Ferrosulfat zunächst in basisches Ferrisulfat und dann durch Aufnahme der von der Kupfersulfatzersetzung stammenden Schwefelsäure in neutrales Ferrisulfat umgewandelt, wobei letzteres wegen des höheren spezif. Gewichtes an den Kohlenstäben oder Platten zu Boden sinkt. Diese abfliessende, Ferrisulfat haltende Lösung löst Halbschwefelkupfer, Schwefelkupfer und metallisches Kupfer unter Rückbildung von Ferrosulfat, so dass manche ungeröstete, geschwefelte Kupfererze

bei mässiger Wärme direkt, andere dagegen nach mässiger Röstung gelöst werden können, z. B.

$$Cu^2S + 2Fe^2(SO^4)^3 = 2CuSO^4 + 4FeSO^4 + S.$$

Die Anordnung ist aus Fig. 53 *(Muspratt)* zu entnehmen. Das aus der Kugelmühle A durch Rinne a herabgleitende Erzpulver wird in dem

Fig. 53.



Rührgefäss B, in dem durch zwei einander entgegen arbeitende Flügelwalzen das Erzpulver suspendiert erhalten wird, durch die entkupferte, oxydierte Lauge ausgelaugt; B kann (auf cca 90°) erwärmt werden. Das erschöpfte Erzpulver wird in der Nutsche C durch Absaugen von der kupferreichen, reduzierten Lösung getrennt und letztere durch die Leitung f in das Sammelbassin D gebracht, von wo sie in die Zersetzungszelle E fliesst. — In der Zersetzungszelle, einem mit asphaltiertem Juteleinen gedichteten flachen Holzkasten, bestehen die Anoden aus runden, durch Bleiumgüsse zu Systemen vereinigten Kohlestäben. Sie liegen auf dem flachen, nach den verschiedenen Laugeabflussröhren geneigten Boden, darüber ein in Holzrahmen gespanntes Leinenfilter, welches das Bad in den Kathodenraum c und den Anodenraum d trennt. Im Kathodenraum liegen, die ganze Fläche des Bades bedeckend, Holzplatten, auf deren unterer mit einem dünnen Kupferblech beschlagenen Seite sich das Kupfer niederschlägt. Zwischen dem Leinenfilter und den Kathodenplatten arbeitet eine Bewegungsvorrichtung, um die Kathodenlauge in Mischung zu halten. Die entkupferte, oxydierte Lauge fliesst wieder nach B u. s. f.

Das *Höpfner*'sche Verfahren verwendet als Elektrolyten Kupferchlorürlösung, spart also an Strom (vgl. pag. 256) und gestattet auch Gewinnung des in den Erzen enthaltenen Silbers und Goldes. Die

Bäder sind durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenabteilungen geschieden; die Anoden bestehen aus Kohle, die Kathoden aus Kupferblechen. Die Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium oder Chlorcalcium fliesst an den Anoden, eine gleiche Lösung an den Kathoden vorbei; an den Kathoden schlägt sich metallisches Kupfer nieder, das an den Anoden freiwerdende Chlor verbindet sich mit dem Chlorür zu Chlorid. Die chlorierte Lauge dient dann zum Laugen der Erze; es löst sich beispielsweise Kupfersulfür nach der Gleichung

$$Cu^2S + 2CuCl^2 = 2Cu^2Cl^2 + S.$$

Ist gleichzeitig Schwefelsilber vorhanden, wird es ebenfalls gelöst:

$$Ag^2S + 2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Ag^2Cl^2 + S.$$

Die Chloride lösen sich in der Kochsalzlösung; die regenerierte Lösung wird geklärt und durch Kupferoxyd oder Aetzkalk von Arsen, Antimon, Wismuth befreit (um reines Kupfer zu erhalten); sie geht dann zur Kupferfällung zurück. Das Silber wird elektrolytisch (vor dem Cu) oder chemisch geschieden. Durch den Kalk wird auch das aus den Erzen in geringer Menge aufgenommene Eisen entfernt.

Zink. Die Frage der Gewinnung von Zink auf elektrolytischem Wege ist noch nicht befriedigend gelöst; für uns mag Folgendes genügen. *Létrange* laugt bei niederer Temperatur geröstete Zinkblende und zerlegt die so erhaltene Sulfatlösung unter Verwendung von Kathoden aus Zinkblech (Kupfer oder Messing) und Anoden aus Kohle (Platin oder Blei). Die durch die Zinkscheidung sauer gewordene Lauge dient zum Lösen des Zinkoxydes der Röstrückstände. (Reiner Galmei, Zinkasche etc. können direkt mit Kohle gemischt als Anode in das Bad gehängt werden.) *Siemens* und *Halske* benutzen auch hier Ferrisulfatlösungen (s. o.) zum Lösen der Blende. *Kiliani* will Ammoncarbonat zur Lösung von Galmei, Zinkasche etc. verwenden und die Lösungen unter Wiedergewinnung der Lauge elektrolysieren.

Antimon direkt aus Erzen (Grauspiessglanz) unter Vermittelung von Schwefelnatrium als Lösungsmittel zu gewinnen (entsprechend der quantitativen Bestimmung nach *Classen* und *Ludwig*) empfiehlt *Borchers*.

b) **Lösung im Bade.** Hier ist die Gewinnung von Kupfer aus Kupferstein nach *Marchese* schon früher besprochen; sie scheint sich nicht zu bewähren.

Für Zink ist von *Blas* und *Miest* eine Methode gegeben worden, wonach Zinkblende als Anode in einem Bade von Zinksulfat gelöst werden soll. Es fällt an der Kathode Zink

$$ZnSO^4 = Zn + SO^4$$

und an der Anode löst sich die Blende

$$ZnS + SO^4 = ZnSO^4 + S$$

unter Schwefelabscheidung. Auch zur Gewinnung von Blei aus Bleiglanz formen *Blas* und *Miest* aus dem zerkleinerten Erze Platten, die als Anoden in ein Bleinitratbad eingehängt werden. An der Kathode scheidet sich Blei ab:

$$Pb(NO^3)^2 = Pb + 2NO^3,$$

während die Anode sich löst und das Bad so konstant erhält:

$$PbS + 2NO^3 = Pb(NO^3)^2 + S.$$

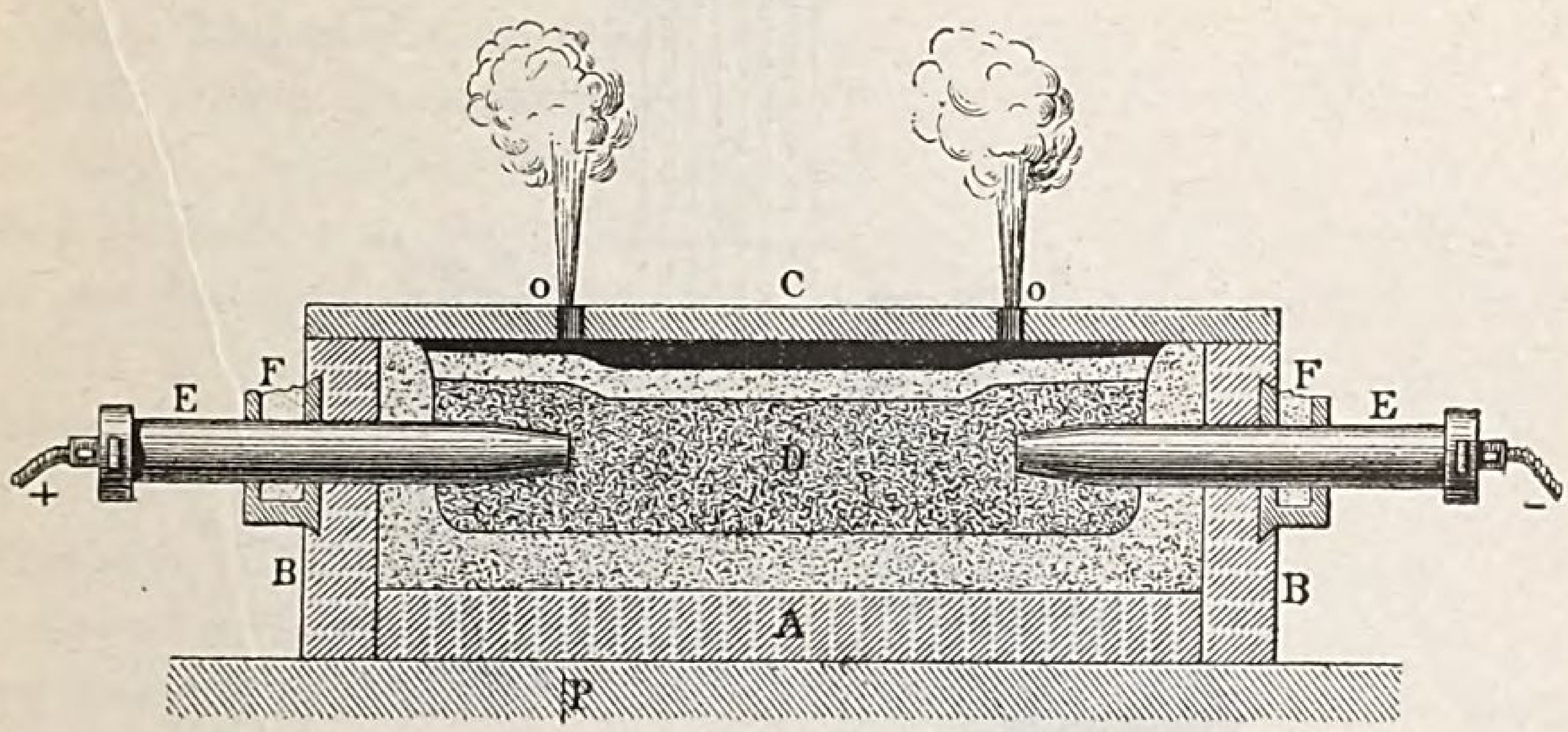
Hier sei auch der von *André* vorgeschlagenen Gewinnung von Nickel gedacht. Er löst Nickelsteine, -speisen oder unreine Nickel-, Kobalt- und Kupfererze durch Einhängen (als Anode) in verdünnter Schwefelsäure; als Kathode sollen Kupfer- oder Kohleplatten dienen. Kupfer wird auf letzteren niedergeschlagen, während Nickelsulfat in Lösung geht. Aus dieser Lösung soll das Eisen geschieden und Nickelsulfat gewonnen, dieses gelöst und aus seiner ammoniakalisch gemachten Lösung dann das Nickel (unter Verwendung von Zink- oder Eisenplatten als Anoden!) gefällt werden. (Nachträglich ist hier auch die neue von *Mond* vorgeschlagene, theoretisch interessante Nickelgewinnungsmethode zu erwähnen: Nickelhaltige Erze und Röstprodukte werden bei niederer Temperatur durch Gase reduziert; über das Reduktionsprodukt wird bei 150° Kohlenoxyd geleitet. Es geht das Nickel als flüchtiges Nickelcarbonyl, $Ni(CO)^4$, über, das durch Erhitzen auf 200° und darüber wieder in Nickel und Kohlenoxyd zerfällt.)

II. Prozesse auf trockenem Wege. Gehen wir nach dieser kurzen Besprechung der wichtigeren hydroelektrometallurgischen Methoden zu den pyroelektrometallurgischen Prozessen über und beginnen mit der Gewinnung des Aluminiums. Hier haben die elektrischen Prozesse die älteren Darstellungsmethoden verdrängt und das Aluminium zu billigem Preise zugänglich gemacht (vgl. pag. 250). Von pyroelektrischen Methoden sind hier zwei zu besprechen, die ältere *Cowles*'sche und die neuere *Héroult*'sche Methode, die von der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen (am Rheinfall) unter Benützung der Wasserkraft des Rheinfalles ausgeführt wird. Ueber den prinzipiellen Unterschied beider ist bereits früher (pag. 58) erwähnt, dass beim *Cowles*'schen Verfahren Thonerde bei hoher, elektrisch erzeugter Temperatur durch Kohle reduziert, während beim *Héroult*'schen Prozesse der Strom die Schmelzung der Kohle bewirkt und sie dann elektrolytisch zerlegt. Bei letzteren ist also die elektrische Wärme-

erzeugung mit der Elektrolyse auf trockenem Wege verbunden.

Der elektrische Schmelzofen von *Cowles* ist in Fig. 54 (*Stölzel, Metallurgie*) abgebildet. Ein aus feuerfesten Steinen kon-

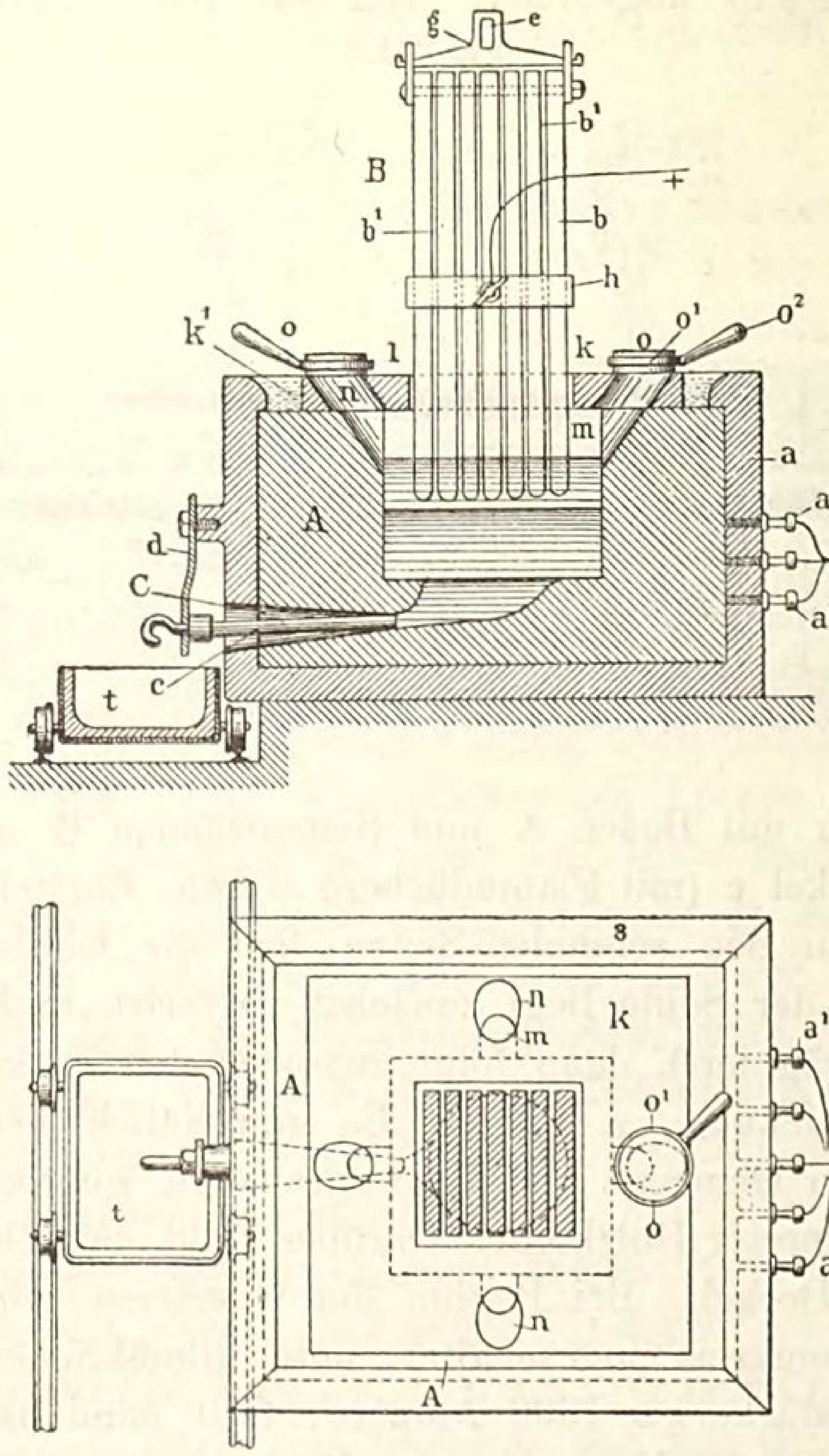
Fig. 54.



struierter Kasten mit Boden A und Seitenwänden B ist durch einen gusseisernen Deckel c (mit Flammlöchern o zum Entweichen der Gase) verschlossen. An den schmalen Seiten sind die Kohlenelektroden E eingeführt. Auf der Sohle liegt zunächst pulverisierte Holzkohle (mit Kalkwasser imprägniert), dann folgt zwischen den Elektroden (bei D) die Schmelzbeschickung, z. B. für die gewöhnlich hergestellte Aluminiumbronze ein Gemenge von Kupfergranalien, gebrochenem Korund und grob zerkleinerter Holzkohle. Darüber folgt dann Kohleklein und schliesslich der Deckel. Bei Beginn der Operation wird ein Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet; unter allmählicher Ausschaltung steigt die Stromstärke bis 1600 Ampère, fällt dann nahezu auf Null und bleibt noch 8—10 Min. bei etwa 1000 Ampère stehen. Aus den Flammlöchern steigt plötzlich grüngelbe Flamme, dann weisser Rauch, der zur Vermeidung von Explosionen (infolge Kohlenoxydbildung) entzündet wird. Die Flamme nimmt gelbweisse Farbe an und nach völliger Ausschaltung des Widerstandes vollzieht sich die Reduktion des Aluminiumoxyds zu Aluminium, das sich mit dem Kupfer zu Bronze legiert. Die Reduktion setzt sich fort, und sobald das Galvanometer auf 1500 Ampère steigt, wird frische Beschickung nachgetragen. Man erhält so weisse Aluminiumbronze mit 15—35% Al und etwas Silicium (darüber Kohlealuminium mit 30—60% Al). Durch Zusammenschmelzen mit Kupfer wird aus der weissen Bronze die kupferreichere goldgelbe Bronze erzielt.

Beim *Héroult*prozess wird in Neuhausen der in Fig. 55 (Anlagen d. Alum. Ind. Actien-Gesellschaft abge-

Fig. 55.



bildete Ofen benutzt. Die Schmelzung der Thonerde und Ausscheidung des Aluminiums erfolgt in einem Tiegel aus Kohle (A). Derselbe ist von einer Metallhülle a umgeben, in welche der elektrische Strom (negativer Pol) geleitet wird (bei a[1]). Als positiven Pol hat der Apparat ein Bündel B aus Kohlenplatten b, während flüssiges Metall am Boden des Tiegels A den negativen Pol bildet. Der Grund des Tiegels hat einen den kontinuierlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf C, der mit einem Kohlenstab c geschlossen werden kann. Mit Ausnahme eines für die vertikale Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraumes i wird die Oeffnung des Bassins durch Graphitplatten k überdeckt, worin Oeffnungen n zur Einführung der Beschickung sich

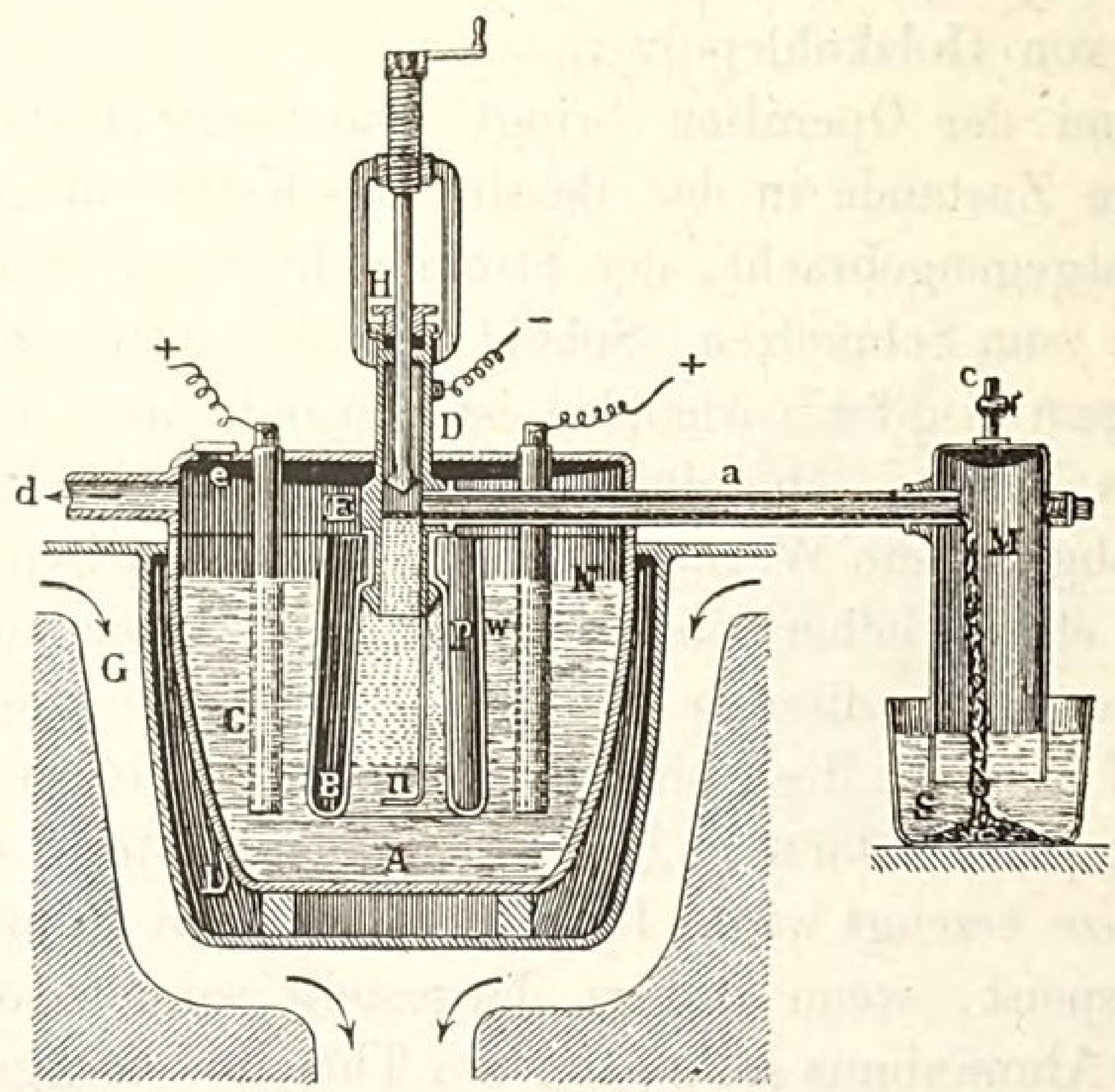
befinden, denen am Tiegel Aussparungen m entsprechen. Diese Kanäle dienen auch zur Ableitung der sich entwickelnden Gase. Sie können durch die Platten o mit Einfassung o^1 und Griff o^2 gedeckt werden. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rande des Kastens a ist eine Ausfüllung k′ von Holzkohlepulver.

Zum Beginn der Operation bringt man zuerst Kupfer und zwar in zerkleinertem Zustande in das Bassin; das Kohlenbündel wird dann dem Kupfer entgegengebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt dasselbe zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer vorhanden ist, bringt man auch Thonerde (Al^2O^3) in das Bassin. Dieselbe schmilzt durch die von der überhitzten Masse abgegebene Wärme und wird dadurch leitend. Man hebt das Bündel B etwas höher und nun geht der Strom durch die geschmolzene Thonerde, dieselbe in ihre Bestandteile zerlegend. Der Sauerstoff geht an die Kohle, verbrennt dieselbe, so dass Kohlenoxyd entweicht; das Aluminium geht ans Kupfer, so dass direkt Aluminiumbronze erzeugt wird. Das Bassin wird mit Kupfer und Thonerde weiter gespeist, wenn Bronze dargestellt werden soll; zur Darstellung reinen Aluminiums soll später nur Thonerde nachgefüllt werden. Zum Ablassen der flüssigen Bronze wird die Ingotform t unter das Stichloch C gebracht und der Verschluss des Kohlestückes c aufgehoben. Dies Verfahren erlaubt alle Aluminiumlegierungen herzustellen, ausgenommen der Metalle, die beim Thonerdeschmelzpunkt sich verflüchtigen; man braucht nur Kupfer durch das für die bezügliche Legierung erforderliche Metall zu ersetzen; auch lassen sich direkt gemischte Verbindungen herstellen, z. B. eine Verbindung von Kupfer mit Silicium und Aluminium durch Verwendung von beliebiger kieselsaurer Thonerde statt Thonerde.

Natrium und Kalium lassen sich gleichfalls durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride gewinnen. *Grabau* benutzt hiezu die in Fig. 56 *(Muspratt)* abgebildete Polzelle. Das Schmelzgefäss A ist behufs gleichmässiger Erwärmung von aussen von einem Luftbad L umgeben; im Anfange der Operation wird es von Kanal G aus durch Generatorgase erhitzt; später tritt die Erhitzung durch den elektrischen Strom dafür ein. An der glockenförmigen, entlufteten Kathodenpolzelle B aus Porzellan ist der untere Rand aufwärts gebogen und als Wand w bis über den höchsten Stand N des Salzbades geführt, so dass zwischen w und der Zellenwand p ein freier Raum bleibt und elektrische Verbindung zwischen der im Innern und ausserhalb der Polzelle befindlichen Masse nur durch die untere Oeffnung, nicht aber durch die Wandung des

Gefässes stattfinden kann. Um B sind 4 positive Kohleelektroden C angeordnet. Die ganze Zelle ist durch den Deckel D geschlossen. Die

Fig. 56.



Polzelle B ist mit einem eisernen Hohlkörper E (mit Abflussrohr a) verbunden. E bildet den negativen Pol und steht durch die stangenförmige Verlängerung n in leitender Verbindung mit der Schmelze. Die Bohrvorrichtung H dient zur Beseitigung etwaiger Verstopfungen. Das durch den Strom geschiedene Alkalimetall sammelt sich in der Polzelle B über der Schmelze und fliesst nach der Vorlage M, wo es sich in S unter Petroleum ansammelt. Durch den Rohrstutzen c kann die Vorlage mit indifferentem Gas gefüllt erhalten werden; das freiwerdende Chlor zieht durch d ab; das zu zersetzende Salz wird durch die Oeffnung e nachgefüllt. Die Kathodenzelle ist durch die Luft zwischen p und w gekühlt, ebenso die ganze Zelle durch die Luft in L, so dass schützende Krusten von festem Salz entstehen, die die Berührung der Schmelze mit dem Zellenmaterial verhindern sollen.

Bezüglich der Gewinnung von Natrium ist noch beizufügen, dass nach *Grabau* die bisherigen Darstellungsmethoden durch Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes erfolglos blieben, weil sich nur wenig Natrium ausschied, dasselbe sich vielmehr mit dem Kochsalz zu einem Subchlorid vereinigte, das sich theils in der Schmelze verteilte, theils an der Oberfläche oxydierte, auch mit dem freiwerdenden Chlor wieder verband. *Grabau* will diesem Uebelstande durch Erniedrigung der

Schmelztemperatur begegnen unter Verwendung eines Dreisalzgemisches von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorstrontium. Es scheide sich hiebei an der Kathode fast reines Natrium aus (mit gegen 3°/o K und frei von Sr). Nachzufüllen wäre nur Kochsalz mit der berechneten Menge Chlorkalium. — Eine derartige Anlage soll in Höchst in Ausführung sein.

Magnesium wird jetzt ebenfalls elektrolytisch gewonnen *(Fischer, Grätzel)*, wie es auch *Bunsen* zuerst durch Elektrolyse geschmolzenen Chlormagnesiums erhielt. Als Material dient Carnallit ($MgCl^2 . KCl$); er wird in einem eisernen Tiegel, der negativen Elektrode, geschmolzen; die positive Elektrode besteht aus Kohle. Das bei der Elektrolyse sich bildende Chlor wird passend getrennt abgeführt; die Oxydation des Magnesiums wird durch Einleiten indifferenter Gase (Leuchtgas) verhindert.

Anhangsweise sei hier auch des von *Acheson* entdeckten Carborundum (gleich Kohlenkorund) gedacht, das jetzt als Schleifmittel hergestellt und in den Handel gebracht wird. In einem Ofen, ähnlich dem *Cowles*'schen (vgl. Fig. 54, pag. 263), wird Sand (wesentlich SiO^2) und Kohle (Koks) mit Kochsalz eingebracht und durch die Wirkung des elektrischen Stromes entsteht ein Siliciumcarbid (angeblich SiC), das Carborundum. Die Härte des krystallisierten Teiles liegt zwischen Sapphir und Diamant; darauf beruht die Verwendung des Carborunds als Schleifmittel.

Litteratur: *Borchers*, Electrometallurgie. — *Balling*, Grundriss der Electrometallurgie. — *Vogel* und *Rössing*, Handbuch der Electrochemie und Electrometallurgie.

METALLVEREDLUNG.

Einleitung. Bei der Metallveredlung sollen die wertvollen Eigenschaften der Metalle, beziehungsweise der aus Metall hergestellten Gegenstände erhöht werden. Dies kann geschehen durch Verschmelzen (Legieren) eines Metalles mit dem andern oder durch nachträgliche Oberflächenveredlung auf trockenem oder nassem Wege, durch Beizen oder Oxydieren des Metalles u. s. f. Wir werden hier also zweierlei zu besprechen haben: 1) Legierung der Metalle, 2) Oberflächenveredlung, bei welch letzterer neben der Galvanostegie (Herstellung von Metallüberzügen auf galvanischem Wege) kurz auch der Galvanoplastik (Herstellung von geformten Gegenständen) gedacht werden soll.

Legierung der Metalle.

Allgemeines. Unter Legierungen sind Verbindungen von Metallen mit Metallen zu verstehen. Vielfach werden solche Legierungen bei der Metallgewinnung direkt als Hüttenprodukte erhalten; es sei in dieser Beziehung nur an Werkblei, Hartblei, güldisches Silber etc. erinnert. Ja alle Metalle werden nicht direkt rein, sondern mehr oder weniger mit fremden Metallen in geringer Menge legiert erhalten und erfordert die Gewinnung reiner Metalle unter Umständen ganz beträchtliche Nacharbeiten, wie dies in den einzelnen Fällen erläutert wurde. Diese „Verunreinigungen" beeinflussen nun in ganz ausgeprägter Weise die Eigenschaften der „verunreinigten" Metalle, in schlimmem und auch in gutem Sinne. Ist das Eintreten einer Legierung mit fremden Metallen schädlich, so sucht man es zu vermeiden, scheidet die Metalle rein ab; kommen den Kombinationen mehrerer Metalle wertvollere Eigenschaften zu, als den Komponenten, so legiert man die Metalle

absichtlich mit einander, sei es durch Einschmelzen zunächst des höher schmelzenden Metalles und Zusatz des andern, sei es durch gemeinsame Reduktion der gemischten Oxyde.

Fragen wir uns, welcher Art die Vereinigung der Metalle in den Legierungen ist, so spricht für eine chemische Bindung die Wärmeentwicklung beim Mischen mancher Metalle, das abweichende physikalische Verhalten der Legierungen und der Komponenten (z. B. Färbung, spezif. Gewicht), die Krystallisationsfähigkeit mancher Legierungen u. s. w.; da aber dies wohl auch ohne Annahme einer chemischen Bindung im engeren Sinne sich erklären lässt, und da viele Metalle sich in allen beliebigen Gewichtsverhältnissen mischen lassen, ist hier doch wohl nicht anzunehmen, dass jede Legierung eine reine chemische Verbindung engeren Sinnes darstelle, sondern dass in den meisten Fällen eine Lösung eines Metalles in dem andern oder einer chemischen Verbindung in dem Ueberschusse eines der konstituierenden Metalle vorliege. „Wir können demnach jede Legierung betrachten als eine Lösung verschiedener Metalle ineinander, innerhalb welcher, gemäss dem verschiedenen Aggregatzustande und gemäss der verschieden hohen Temperatur, chemische Verbindungen der Metalle unter einander entstehen und wieder zerfallen können, ohne dass aber die Anwesenheit solcher Verbindungen das Wesen einer Legierung bedingt“ *(Ledebur)*.

Eigenschaften. Das spezif. Gewicht der Legierungen stimmt in der Regel nicht mit dem aus den Dichtigkeiten der Gemengteile berechneten überein: es ist oft höher, d. h. es findet Zusammenziehung bei der Bildung der Legierung statt, oft ist niederer, d. h. es findet Ausdehnung statt. — Dass manche Legierungen Krystallisationsfähigkeit besitzen, ist schon erwähnt: krystallisieren die Komponenten im gleichen Systeme, so ist dies in der Regel auch bei der Legierung der Fall; ist das Krystallsystem für die Komponenten verschieden, so folgt die Legierung in der Regel einem der Einzelmetalle. — Werden die geschmolzenen Legierungen langsam abgekühlt, so findet häufig Saigerung (Entmischung) statt, d. h. es erstarren in der noch flüssigen Masse Legierungen mit höherem Schmelzpunkt, und erst bei weiterer Abkühlung wird die ganze Masse fest. Dass dies beim Giessen misslich ist, versteht sich wohl von selbst; ein wirksames Mittel, die Saigerung zu verhindern oder wenigstens einzuschränken, ist rasche Abkühlung. — Die Festigkeit entspricht nicht immer dem arithmetischen Mittel; ist oft geringer oder beträchtlicher. Die Härte ist häufig grösser als die der Einzelmetalle; die

Dehnbarkeit wird durch Legierung fast immer verringert. — Der Schmelzpunkt der Legierungen ist in der Regel niedriger, als das arithmetische Mittel, liegt oft sogar unter dem jedes einzelnen Komponenten. Was die Widerstandsfähigkeit betrifft, so bewirkt das Legieren oft eine Erhöhung derselben, besonders den Einwirkungen der Atmosphäre gegenüber. — (Ueber den Einfluss der Legierung eines Metalles mit andern sind in den verschiedenen Abschnitten der Metallurgie eine ganze Reihe von Thatsachen erwähnt.)

a) **Kupferlegierungen.** Bei Besprechung einiger der technisch wichtigeren Legierungen — alle anzuführen ist selbstverständlich unmöglich — beginnen wir mit den Kupferlegierungen und zwar mit den Bronzen, d. h. den Kupferzinnlegierungen mit vorwiegendem Kupfergehalte, wozu sich oft noch Zink, dann in geringern Mengen Blei, Eisen, Mangan etc. gesellen. Früher, wohl schon in vorhistorischer Zeit, durch Verschmelzen zinnhaltiger Kupfererze erhalten, stellt man sie jetzt durch Legieren der Metalle dar. Sie sind, abgesehen von ihrer hübschen Färbung, hauptsächlich durch Festigkeit und Härte ausgezeichnet, die mit dem Zinngehalte zunehmen, während die Dehnbarkeit und Zähigkeit verringert werden. Sie werden zum Giessen verwendet; nur die kupferreichsten sind auf anderem Wege zu verarbeiten. (Blei wird besonders zugesetzt, wenn die Bearbeitbarkeit durch schneidende Instrumente: Feilen etc. in Frage kommt. Ohne Bleizusatz „verschmiert" die Legierung die Feilen, d. h. bleibt haften.) Es sind zu unterscheiden: Geschützbronze mit 9—10 % Zinn, auch Zink und Blei; soll möglichst fest, zähe und hart sein. Glockenbronze mit 20—25% Zinn; ist durch Klang und Widerstandsfähigkeit gegen das Zerspringen ausgezeichnet. Spiegelbronze mit cca 32% Zinn; besitzt hohe Politurfähigkeit. Statuenbronze, Münzenbronze soll hauptsächlich schöne Farbe und Leichtgiessbarkeit (niederen Schmelzpunkt und Dünnflüssigkeit) besitzen und gute Patina annehmen. Es wird deshalb Zink zugesetzt. Als Normalbronzen für Statuenguss empfiehlt *Elster* Cu 86,7, Sn 6,7, Zn 3,3, Pb 3,3%, *d'Arcet* Cu 78,4, Sn 2,9, Zn 17,2, Pb 1,5%. (Aeltere Bronzen enthalten oft, wohl infolge der Unreinheit der verwendeten Metalle, Eisen, Nickel, Antimon etc.) Hieher gehören auch goldähnliche Legierungen (Chrysokalk, Mannheimer Gold oder Similor, Talmigold) mit Cu, Sn und Zn. Die Maschinenbronzen sind je nach den Anforderungen, die an sie gestellt werden müssen, verschieden zusammengesetzt und enthalten ausser Cu und Sn oft Zn, ferner Pb und Sb. Zu erwähnen sind ferner Phosphorbronze und Manganbronze.

Phosphorbronze wird erhalten durch Zusatz von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zu dem schmelzenden Metallgemisch. Ersteres (mit bis 16% P) wird dargestellt durch Schmelzen von Kupfer, Calciumphosphat und Kohle, letzteres (bis zu 9% P) durch Zusammenschmelzen von Zinn und Phosphor. Phosphor hat den Zweck, die Metalloxyde des Metallbades zu reduzieren; Ueberschuss von Phosphor in der erstarrten Legierung scheint zwecklos zu sein. Phosphorbronzen zeigen deshalb geringen Phosphorgehalt; sie besitzen grosse Festigkeit. Die Manganbronzen werden durch Zusatz von Mangankupfer erhalten, das seinerseits durch Schmelzen von Manganoxyden mit Kupfer und Kohle dargestellt wird (mit 10—30% Mn). Mangan wirkt ähnlich wie Phosphor reduzierend; doch wird auch unter Umständen der Mangangehalt bis zu 10% erhöht. Phosphor- und Manganbronze werden zu Maschinenteilen, bei denen es auf Festigkeit ankommt, verwendet.

Kupferzinklegierungen sind durch Billigkeit, Leichtgiessbarkeit und bei mässigem Zinkgehalt durch leichte Verarbeitbarkeit (durch Hämmern, Walzen etc.) ausgezeichnet; sie besitzen aber geringe Festigkeit und Härte. Die Färbung schwankt, wie bei den Bronzen, die rotgelb bis weiss sind, je nach dem Zinkgehalt von Rot bis zu Zinkgrau. Blei (1—2%) wird auch hier zugesetzt, um die Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen zu erleichtern. Früher wurden diese Legierungen durch Schmelzen von Kupfer mit Galmei und Kohle erhalten, jetzt schmelzt man Kupfer mit metallischem Zink zusammen. Es sind zu unterscheiden Tombak, Rotguss mit höchstens 18% Zn und Messing, Gelbguss mit 18—50% Zn. Verwendung: zu Gusswaren, Blechen, Drähten etc. (Messing war schon den Römern bekannt.) Zu erwähnen wäre noch goldähnliches Chrysokalk (s. o.) aus Cu, Zn, Pb, ferner Muntzmetall zu Schiffsbeschlägen, gegen Seewasser widerstandsfähig, aus Cu 60%, Zn 40%, ferner Sterro- oder Aichmetall, in der Hitze schmiedbar, dem vorigen ähnlich (mit etwas Fe).

Kupferaluminiumlegierungen, Aluminiumbronzen, deren Gewinnung pag. 263 ff. besprochen, sind den Kupferzinnlegierungen ähnlich, aber fester und härter. Als Aluminiumbronze bezeichnet man die Legierungen bis zu 10% Al; sie lassen sich gut giessen und sind gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig. Auch Aluminiummessing hat man hergestellt. (Aluminium findet auch Anwendung beim Umschmelzen von Messingabfällen etc.; es verhindert Oxydation — vgl. auch Mitisguss pag. 177).

Weitere Kupferlegierungen sind in den folgenden Abschnitten besprochen.

b) **Silberlegierungen.** Seiner Weichheit und geringen Festigkeit halber wird das Silber gewöhnlich in legiertem Zustande verarbeitet; Kupfer erhöht die Festigkeit ohne die Farbe bei mässigem Zusatz zu beeinträchtigen, verleiht auch bessern Klang. Den Silbergehalt (Feingehalt) der Legierung bezeichnete man früher nach Loten, jetzt nach Tausendsteln. Feinsilber hat $^{1000}/_{1000}$, unsere Silbermünze $^{900}/_{1000}$ Silber. Früher war eine „feine Mark" = 16 Lot Feinsilber, 13lötig war ein Silber, das in der „rauhen Mark" 13 Lot Silber und 3 Lot Kupfer enthielt. Zu Schmucksachen pflegt man 12lötiges und feineres Silber anzuwenden. Zusatz von Zink zu Silber und Silberkupferlegierung erniedrigt den Schmelzpunkt. Als Drittelsilberlegierung (tiers argent) wird für Bestecke etc. eine Legierung von Silber, Kupfer, Zink und Nickel verwendet.

c) **Goldlegierungen.** Wie das Silber, wird auch das zur Verarbeitung bestimmte Gold gewöhnlich legiert: mit Silber (weisse Karatierung), mit Kupfer (rote Karatierung) oder mit beiden (gemischte Karatierung). Für helle Färbungen dient Silber, für rötere Töne Kupfer; zur Erzielung grünlicher Farben dient Zusatz von Cadmium. Der Gehalt an Gold wird in Tausendsteln ausgedrückt; die Reichsmünzen haben $^{900}/_{1000}$ Gold auf $^{100}/_{1000}$ Kupfer. Früher wurde nach Mark und Karaten gerechnet. Eine Mark Feingold hatte 24 Karat (1 Karat = 12 Grän); 14karätiges Gold enthielt z. B. bei weisser Karatierung in einer Mark 14 Karat Gold und 10 Karat Silber. Das Elektrum des Altertums war eine Legierung von 3 T. Gold mit 1 T. Silber.

d) **Nickellegierungen.** Nickel wird seiner hübschen Färbung, Festigkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit halber vielfach zur Herstellung von Legierungen heller, zuweilen silberähnlicher Färbung verwendet. Man legiert in der Regel mit Kupfer, setzt aber zur Erniedrigung des Schmelzpunkts und Verbesserung der Farbe auch Zink zu (zuweilen Zinn, Mangan oder Eisen). Unsere Nickelmünzen enthalten auf 25 T. Nickel 75 T. Kupfer. (Als Münzmetall hat das Nickel seiner schweren Verarbeitbarkeit wegen besonderen Wert.) Neusilber (Argentan, in China als Packfong schon länger bekannt) besteht aus Nickel (12—26%), Kupfer (50—66%) und Zink (20—40%). Die Legierung wird auch als Alpaka oder Alfenide bezeichnet; Chinasilber ist versilbertes Argentan, auch Christoflemetall genannt.

e) **Manganlegierungen.** Von Manganlegierungen sind die Manganeisenlegierungen (Ferromangan, Spiegeleisen etc.) bereits früher besprochen. Mangankupfer vgl. pag. 271. Manganneusilber (Stahlbronze, auch Manganbronze) enthält Mangan, Kupfer und Zink; neusilberähnliche Legierung.

f) **Eisenlegierungen.** Hier wäre das Deltametall nachzutragen mit Kupfer, Zink und Eisen. Von Chromeisen und Wolframeisen war schon früher (pag. 249) die Rede.

g) **Platinlegierungen.** Platin gibt mit Kupfer eine goldähnliche, harte Legierung, mit Silber, auch Silber und Kupfer weisse, harte Legierungen. Legierungen aus Platin, Silber und Palladium, sowie aus Platin und Gold werden zum Teil für künstliche Gebisse verwendet. Platiniridiumlegierungen (vergl. pag. 230) sind durch Schmiedbarkeit und hohe Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. Das Material für die Normalmeterstäbe ist aus 90 Pt, 10 Jr legiert.

h) **Zinnlegierungen.** Zinn wird seiner Weichheit und seines hohen Preises wegen legiert; liefert mit Blei und Antimon Legierungen von fast silberweisser Farbe und ziemlich grosser Widerstandsfähigkeit. Zinnbleilegierungen mit wechselndem Gehalt werden von den Zinngiessern verarbeitet. Zu Speisegefässen verwendete man früher Legierungen von 5 T. Sn, 1 T. Pb, jetzt darf nur noch Zinn mit 2 % Pb verwendet werden. Für Spielzeug dient Legierung von 4 T. Sn, 3 T. Pb, zu Orgelpfeifen solche von 5 T. Sn, 2 T. Pb u. s. w. Der Bleigehalt wird ausgedrückt durch die Anzahl der Pfunde Legierung auf 1 Pfund Blei (3pfündiges Zinn = 2 Pfund Zinn, 1 Pfund Blei). Als Schnelllot wird eine Legierung von 2 T. Sn, 1 T. Pb (oder 1 : 1) verwendet; erstere dient auch zum Ausgiessen von Glaskugeln. — Antimonbleilegierungen, oft Kupfer und Zink enthaltend, finden als Weissmetall (Weissguss) zu Zapfenlagern etc. Verwendung. Britanniametall (für Kaffeekannen, Löffel etc.) enthält 82—94% Sn, 4—16% Sb, 0—5% Cu, zuweilen auch Zink.

i) **Bleilegierungen.** Blei wird zur Steigerung seiner Härte legiert mit Antimon. Eine solche Legierung, das Hartblei, wird als Hüttenprodukt gewonnen (pag. 204); diese wird mit Blei oder Antimon auf den gewünschten Gehalt verschmolzen und bildet das Schrift- oder Letternmetall mit 20% Sb, 80% Pb; bei über 25% Sb wird die Legierung zu spröde, durch Zinnzusatz kann die Sprödigkeit verringert werden. Bleiarsenlegierungen werden

zur Herstellung von Flintenschrot benutzt. Der Arsengehalt erreicht selten $^1/_2$ %. Lässt man die geschmolzene Legierung in Tropfen hoch genug herunterfallen, so erstarrt sie kugelförmig; bei zu hohem Arsengehalt erhält man statt runder linsenförmige Kugeln. (Bleizinnlegierungen s. o.)

k) **Zinklegierungen** sind bereits grossenteils besprochen. Hieher gehören auch manche Lagermetalle mit Zn, Cu, Sn, auch Sb und Fe. Dann wird Zink auch, wenn es mit der Feile bearbeitet werden soll mit Cu, auch Sn und Fe legiert.

l) **Wismuth- und Cadmiumlegierungen.** Wismuth und Cadmium werden mit Blei, Zinn (und Antimon) zu leichtflüssigen Metallen legiert, die zum Clichieren von Holzschnitten, als Sicherheitsverschlüsse, Schnelllot, Zahnkitt u. s. w. verwendet werden. *Wood's* Metall (15 T. Bi, 4 T. Sn, 8 T. Pb, 3 T. Cd) schmilzt bei 70°, *Rose's* Metall (2 T. Bi, 1 T. Sn, 1 T. Pb) bei 94°. Als Schnelllot findet eine Legierung von 1 T. Bi, 1 T. Pb, 2 T. Sn Verwendung; zur Herstellung von Clichés eine solche von 5 T. Bi, 2 T. Sn, 3 T. Pb (Schmp. 82°).

m) **Quecksilberlegierungen, Amalgame.** Quecksilber legiert (amalgamiert) sich mit Leichtigkeit mit vielen Metallen; die Legierungen: „Amalgame“ werden als Zwischenstufen beim Ueberziehen eines Metalles mit einem zweiten, edleren benutzt, z. B. bei der Feuervergoldung (s. sp.). Die Bedeutung der Amalgamierung für die Gold- und Silbergewinnung ist früher bereits besprochen. Erwähnt sei noch die als Spiegelbelag dienende Legierung von Quecksilber mit Zinn (30 T. Hg, 70 T. Sn; für gekrümmte Spiegel 1 : 1). Als Zahnkitt dient eine Legierung von 70 T. Hg mit 30 T. Cu.

Löten. Zu dem Legieren in Beziehung steht auch das Löten. Wenn Metallstücke verbunden werden sollen, so kann dies entweder geschehen durch Schweissen, d. h. durch Aneinanderkleben der erhitzten Stücke, wie dies z. B. beim Eisen möglich, oder durch Löten, d. h. durch Aneinanderschmelzen. Hier wäre noch zu unterscheiden zwischen der direkten Vereinigung von Teilen des gleichen Metalles durch einfaches Erhitzen der aneinander zu fügenden Flächen bis zum Schmelzen, wie dies z. B. bei der sog. autogenen Lötung der Bleiplatten einer Bleikammer geschieht (vgl. pag. 204), und der eigentlichen Lötung, d. h. dem Zusammenschmelzen unter Zuhilfenahme eines fremden Metalles oder Metallgemisches, wobei immer an der Berührungsstelle eine partielle Legierung der zu vereinigenden Metall-

stücke mit dem dazwischen eingelagerten, die Verbindung bewirkenden Metalle stattfindet.

Wir haben unter Löten also die Verbindung von Metallstücken unter Zuhilfenahme eines metallischen Bindemittels, des Lotes, zu verstehen. Dies wird in flüssigem Zustande in die Fuge zwischen den beiden Stücken gebracht, verschmilzt mit diesen, erstarrt und hält nun die Teile zusammen. Die Festigkeit der Lötstelle ist von der Festigkeit des Lotes abhängig, und man unterscheidet Weichlote (Weiss- oder Schnelllote), in niederer Temperatur schmelzend, leicht verwendbar, aber von geringer Festigkeit, von den in höherer Temperatur schmelzenden, schwerer zu verarbeitenden, aber festeren Hartloten (Schlag- oder Strengloten). Als Schnelllote finden hauptsächlich Zinnbleilegierungen Verwendung, auch Zinnbleiwismuthlegierungen (s. o.), als Hartlote Legierungen von Kupfer mit Zink und Zinn, Legierungen von Silber oder Gold mit Kupfer und Zink u. s. w. Vor dem Löten werden die zu vereinigenden Oberflächen gereinigt durch Feilen u. s. w. oder durch Beizen (mit Salzsäure), um Schmutz und Oxyde zu beseitigen, dann werden Lötpulver aufgestreut oder aufgestrichen, die die Fähigkeit besitzen, bei Löttemperatur etwa vorhandene oder sich bildende Oxyde zu verschlacken, zu verflüchtigen (als Chloride) oder zu reduzieren. Verwendung finden Borax, Kryolith, Phosphorsalz, Salzsäure, Salmiak, Chlorzinkchlorammoniumlösung (Lötwasser), Kolophoniumpulver. Das Lot wird beim Weichlöten mittelst des sog. Lötkolbens aufgetragen; auch Lötrohr und Lötlampe finden Verwendung.

Oberflächenveredlung.

Allgemeines. Bei der Oberflächenveredlung werden Metalle bez. Metallwaren mit einem edleren Metalle überzogen, um sie an der Oberfläche zu veredeln, d. h. dieser die Eigenschaften des edleren Metalles: schönes Aussehen, Glanz, Widerstandsfähigkeit u. s. w. zu verleihen. Wir können die edleren Metalle auftragen direkt als solche (Verzinnen von Eisen, Kupfer, Verzinken von Eisen; Plattieren, Vergolden auf kaltem Wege) oder durch Abscheidung derselben aus Amalgamen (Feuervergoldung und -versilberung); wir können aber auch die Metalle chemisch niederschlagen (Zinnsud, Versilbern und Vergolden auf nassem Wege) oder galvanisch abscheiden (Galvanostegie: galv. Vergoldung, Versilberung, Vernickelung etc.). In Folgendem sollen nun, nach diesen vier Gruppen geschieden, die haupt-

sächlichsten Veredlungsarten besprochen werden; dann sei noch Einiges beigefügt über Beizen, Färben, Oxydieren etc.

Veredlung durch direkte Befestigung des edleren Metalles. Eisen (und zwar Schmiedeeisen oder oberflächlich entkohltes Gusseisen) wird durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn verzinnt. Verzinntes Eisenblech, sog. Weissblech z. B. wird in der Weise hergestellt, dass man Eisenbleche (Schwarzbleche) zunächst in verdünnter Schwefelsäure beizt, d. h. vom Oxydüberzug befreit, dann in geschmolzenen Talg taucht, um sie vor Oxydation zu schützen, und schliesslich in das geschmolzene Zinn eintaucht. Auf diesen Blechen lassen sich Krystallisationsfiguren des Zinns erzeugen; so präparierte Bleche kommen als Moirébleche in den Handel. Man erhitzt Weissblech bis zum Schmelzen des Zinns und lässt langsam erkalten; um die so erhaltenen Zeichnungen deutlich hervortreten zu lassen, behandelt man schliesslich mit verdünnter Salzsäure, um die äusserste Zinnschicht zu entfernen. — Kupfer- und Messingwaren kann man nach dem Abbeizen und Bestreichen mit Salmiaklösung direkt verzinnen, indem man geschmolzenes Zinn aufgiesst und mit Werg verreibt. Sollen Eisenwaren verzinnt werden, so nimmt man häufig erst bleihaltiges, leichter haftendes und dann erst reines Zinn. — Verzinkt („galvanisiert") wird Eisenblech durch Eintauchen in geschmolzenes Zink.

Unter Plattieren versteht man Aufpressen des edleren Metalles (bes. des Goldes und Silbers) in der Hitze. Es werden in der Regel Bleche und Drähte aus Kupfer (oder Neusilber) mit Silber und Gold, Silberdrähte mit Gold, Eisenbleche mit Nickel plattiert. Silber- und goldplattierte Kupferdrähte, sowie goldplattierte Silberdrähte für Tressen, Stickereien etc. werden als leonische (lyonische) Drähte bezeichnet. — Kupfer plattiert man z. B. mit Silber, indem man eine Platte weichsten Kupfers mit Silbernitratlösung bestreicht, wodurch ein dünner Silberüberzug gebildet wird; diese Platte trocknet man und belegt sie mit gewalztem Feinsilberblech. Man erhitzt nun bis zum starken Rotglühen, reibt die Silberfläche mit geeigneten Werkzeugen fest und führt schliesslich zwischen Walzen durch. Die Bleche lassen sich in kaltem Zustande auswalzen, wobei das Verhältnis von Silber zu Kupfer stets das gleiche bleibt. Aehnlich lassen sich Drähte versilbern und ausziehen. — Das in dieser Weise vergoldete Kupfer oder Tombak ist das eigentliche Talmigold; der Goldüberzug beträgt selten über $^1/_{100}$, haftet aber sehr fest.

Beim Vergolden auf kaltem Wege wird sog. Goldzunder (mit Goldlösung befeuchtete und zu Zunder verbrannte Leinwand) mit einem in Kochsalzlösung getauchten Korke auf Silber, Kupfer oder Messing aufgerieben. — Eisen und Stahl werden matt geätzt, mit Blattgold belegt und dieses mittelst des Polierstahles aufgerieben. — Gips, Holz etc. werden durch Befestigen von Blattgold vergoldet.

Veredlung unter Verwendung von Amalgamen. Bei der Feuervergoldung von Silber, und Feuerversilberung von Bronze und Messing wird das betreffende Objekt sorgfältig mit Kochsalz und Weinstein gereinigt, nun Gold- oder Silberamalgam unter Zuhilfenahme von Quecksilbernitrat aufgerieben und schliesslich das Quecksilber über gelindem Feuer abgeraucht.

Veredlung unter chemischer Scheidung des edleren Metalles. Hieher gehört zunächst das Verzinnen kleiner Messinggegenstände (Stecknadeln etc.). Sie werden (beim Weisssud, Zinnsud) in verzinnten Kesseln mit Zinnkörnern und Weinsteinlösung gekocht und dann mit Kleie abgerieben. (Es kommt hiebei die Stellung von Kupfer und Zink einerseits, Zinn andererseits in der galvanischen Spannungsreihe in Betracht; durch Berührung von Messing und Zinn werden diese entgegengesetzt elektrisch und es scheidet sich Zinn aus der Lösung auf dem Messing ab. Wir haben es also mit einem galvanischen Niederschlag ohne äusseren Strom zu thun. Diese Metallausscheidungsverfahren werden als Tauchverfahren bezeichnet, wenn die Ausscheidung durch einfaches Eintauchen und Substitution des ausscheidenden Metalles durch äquivalente Mengen des eingehängten Metalles geschieht; ist hiezu Siedehitze erforderlich, so spricht man von Ansieden; wird sie durch Elektrizitätserzeugung unter Berührung des eingehängten Metalles mit einem zweiten, stärker positiven Metalle bewirkt, so haben wir das Kontaktverfahren.)

Beim Versilbern auf nassem Wege werden Kupfer oder kupferhaltige oder verkupferte Gegenstände in einer Lösung von Silberchlorid in Weinstein und Kochsalz gesotten; beim Versilbern auf kaltem Wege wird ein Gemenge von Chlorsilber, Kochsalz, Kreide und Potasche oder Silbernitrat und Cyankalium, resp. Chlorsilber und Cyankalium mit Wasser und Kreide angerührt und auf den zu versilbernden Gegenstand aufgerieben. — Beim Vergolden auf nassem Wege wird der Gegenstand in eine Goldchloridlösung eingetaucht; es werden so z. B. Schreibfedern vergoldet.

Veredlung auf galvanischem Wege; Galvanostegie. Während

wir früher die Gewinnung und Raffinierung der Metalle auf elektrischem Wege besprochen haben (vgl. pag. 253 ff.), wenden wir uns hier zur Metallveredlung auf galvanischem Wege, zur Galvanostegie, d. h. Herstellung von Metallüberzügen durch Elektrizität. Während bei der oben besprochenen „Veredlung durch chemische Scheidung“ äusserer Strom nicht zugeführt wurde, sondern im Bade selbst entstand, führen wir bei galvanostegischen Operationen Strom von aussen zu, im Grossen in der Regel unter Verwendung von Dynamomaschinen. Hängen wir eine Kupferplatte in ein Cyansilbercyankaliumbad als Kathode ein, dagegen als Anode eine Silberplatte, so überzieht sich das Kupfer mit einem festhaftenden Ueberzuge von Silber, während von der Silberplatte eine dem ausgeschiedenen Silber gleiche Menge in Lösung geht und das Bad konstant erhält.

Das Verfahren ist ein ziemlich einfaches; die Gegenstände werden dekapiert (d. h. Schmutz, Oxydschichten u. s. w. entfernt und dadurch rein metallische Oberfläche hergestellt), dann in die Bäder eingehängt, öfter herausgenommen und mit Kratzbürsten behandelt, damit der Niederschlag fest hafte und fremde Bestandteile entfernt werden, schliesslich abgespült und getrocknet. Die Zusammensetzung der Bäder ist sehr verschieden und den Spezialfällen angepasst; bez. der allgemeinen Anordnung sei auf die Elektrometallurgie verwiesen. Zur Verkupferung z. B. benützt man Bäder von Cyankupfer in Cyankalium, zur Vernickelung Nickelammonsulfat, zum Vergolden Lösungen von Goldoxyd in Cyankalium, zum Versilbern Silbernitrat in Cyankalium gelöst u. s. w. Details hier zu geben, würde zu weit führen. Es sei nur zunächst noch angeführt, dass auch Messing- und Bronzeüberzüge sich durch Anwendung von Kupferzink-, resp. Kupferzinnlösungen herstellen lassen. — Eisengegenstände werden behufs Versilberung und Vergoldung erst verkupfert. — Verstählt werden (unter Verwendung von Eisenoxydulammonsulfat) Kupferplatten, z. B. Clichés, um ihm grössere Dauerhaftigkeit zu verleihen; das galvanisch niedergeschlagene Eisen besitzt, im Gegensatz zum sonstigen kohlearmen Eisen, grosse Härte und Sprödigkeit. — Schliesslich sei noch daran erinnert, dass man diese Edelmetallüberzüge wieder entfernen, in Lösung bringen kann, wenn man die überzogenen Objekte als Anode ins Bad einhängt.

Bei der Galvanoplastik im engeren Sinn handelt es sich im Gegensatze zur Galvanostegie darum, geformte Stücke herzustellen: Kunstwerke zu vervielfältigen, Clichés von Holzschnitten herzustellen u. s. w. Die Niederschläge werden erzeugt durch elektrische Ab-

scheidung von Kupfer aus Kupfersulfat; der abzuformende Gegenstand, d. h. der davon genommene Abdruck, die Matrize, wird als Kathode in das Bad eingehängt, während eine Kupferplatte als Anode dasselbe konstant erhält. Die Matrize wird in der Regel aus Guttapercha, Stearin oder Gips (mit Stearin oder Paraffin zu tränken) hergestellt, durch Auftragen von Graphit leitend gemacht und an passend befestigten Kupfer- oder Messingdrähten ins Bad eingehängt. Der Strom wird in der Regel von aussen zugeführt, nur für kleinere Stücke zuweilen in der Zelle selbst erzeugt; er ist passend zu regulieren, um gleichmässige, fest haftende Abdrücke zu erzielen.

Als Beispiel sei hier die Herstellung der Clichés eines Holzschnittes besprochen. Von dem zu clichierenden Holzstocke wird ein Abdruck in Guttapercha genommen, derselbe mit Graphit „metallisiert" und an Drähten in das Bad eingehängt. Ist der Niederschlag („Galvano") stark genug, so wird er losgelöst, auf der Rückseite mit Salzsäure blank geputzt und verzinnt, damit sich das nun beim „Hintergiessen" aufgebrachte Blei festhaftend mit dem Galvano verbinde. Das so verstärkte Cliché wird nun mechanisch fertiggestellt. Sollen viele Abdrücke gemacht werden, so wird der Kupferniederschlag auch noch oberflächlich verstählt (s. o.).

Sonstige Oberflächenbehandlungen. Hier wäre zunächst das Beizen zu erwähnen, bei dem durch Behandeln mit Säuren die an der Oberfläche des bearbeiteten Stückes haftenden Fremdkörper, besonders Oxyde, entfernt werden, womit aber bei Legierungen zugleich ein Färben verbunden ist. Messingwaren werden z. B. mit verdünnter Schwefelsäure oder kochender Weinsteinlösung gebeizt (vorgebeizt), sie erhalten dadurch helle, wenig schöne Farbe. Zur Erzielung eines feurigeren Gelbs wird (beim sog. Gelbbrennen) nun nochmals mit konz. Salpetersäure (oder englischer Schwefelsäure und Salpetersäure) gebeizt. Soll dagegen statt der glänzenden Oberfläche matte, zarte Färbung erzielt werden, wird mattiert (matt gebrannt), z. B. mit einer Lösung von Zinknitrat in Salpetersäure und Schwefelsäure. Wird das Arbeitsstück kurze Zeit in die kochende Lösung eingehängt, so hat es zunächst hellbraune, glanzlose Farbe; es wird deshalb noch gelbgebrannt. — Mit Kupfer legiertem Silber gibt man durch Weisssieden weisse, silberfarbene Oberfläche. Das Stück wird geglüht (Bildung von Kupferoxyd!) und dann mit Schwefelsäure oder Weinsteinlösung behandelt. — Mit Kupfer legiertem Golde kann man mittelst Schwefelsäure, mit Silber legiertem mittelst Salpetersäure Goldton verleihen. Es beruhen diese Methoden auf Heraus-

lösung eines der legierten Metalle. Will man umgekehrt vergoldeten Waren das Aussehen der rötlichen Kupferkaratierung erteilen, so taucht man den vergoldeten Gegenstand in sog. Glühwachs (Grünspan, Wachs, Bolus und Alaun) und erhitzt über Kohlefeuer. Es wird das Kupferoxyd reduziert und das Kupfer mit dem Golde legiert.

Beim Aetzen sollen einzelne Teile des Metalles gelöst, also Vertiefungen und dadurch vertiefte oder erhabene Zeichnungen hervorgebracht werden. Man schützt die nicht zu ätzenden Stellen, die erhaben hervortreten sollen, mit einem Aetzgrund (aus Harz etc.) vor der Einwirkung der Säuren.

Bei Oxydation soll die Oberfläche eines Metalles künstlich oxydiert und so, da die Oxyde häufig widerstandsfähiger sind, gegen Zerstörung geschützt werden. Oxydiert man z. B. Eisenblech oberflächlich durch Erhitzen unter gewissen Bedingungen, bei denen Oxydul-oxyd entsteht, so werden sie widerstandsfähiger gegen die Einwirkung der Atmosphäre und sind gegen das Rosten geschützt; aus dem gleichen Grunde werden die Gewehrläufe brüniert. In andern Fällen bezweckt die Bildung von Oxyden, basischen Karbonaten etc. auch Verschönerung, z. B. beim sog. Oxydieren des Silbers, bei der Erzeugung künstlicher Patina auf Bronzen etc. Das Oxydieren oder Galvanisieren des Silbers beruht auf Erzeugung eines dünnen Ueberzuges von Schwefelsilber (Eintauchen in Schwefelkaliumlösung) oder Chlorsilber (Eintauchen in Lösung von Kupfersulfat und Chlorammonium; das Chlorsilber schwärzt sich am Licht). Schlägt man auf Messing, Bronze, Eisen in mehr oder minder starker Schicht Schwefelblei nieder, so erhält man die verschiedensten Färbungen. Schlägt man galvanisch Bleisuperoxyd auf vergoldete Gegenstände nieder, so schimmern diese in den Regenbogenfarben. — Bronzen überziehen sich bekanntlich an der Luft allmählich mit Patina (wesentlich bas. Kupferkarbonat) und erhalten dadurch das schöne Aussehen, das wir an alten Statuen bewundern. Man erzeugt aber auch künstliche Patina durch Hervorrufen dünner Ueberzüge von bas. Kupferverbindungen. Eingelegte Arbeiten werden dadurch hergestellt, dass man auf der zu verzierenden Oberfläche Figuren, Ornamente etc. ausarbeitet und in die Vertiefungen Metalle befestigt (Tauschieren) oder Schwefelverbindungen des Silbers, Kupfers etc. einbrennt (Niello, Tula). Künstliches Niello oder galvanische Inkrustation erhält man dadurch, dass man die herzustellende Zeichnung auf dem

Metallgegenstände einätzt unter Verwendung eines Aetzgrundes für die zu schützenden Stellen, nun den geätzten Gegenstand ohne Entfernung des Aetzgrundes in ein Gold- oder Silberbad einhängt und galvanisch Gold, resp. Silber in den Vertiefungen niederschlägt.

Beim Emaillieren der Metalle wird das Email, ein Silikat, das bei niedrerer Temperatur schmelzen muss, als das Metall, durch Aufschmelzen auf dem Metalle befestigt. Soll das Email nur an einzelnen Stellen aufgeschmolzen werden, so wird die Zeichnung entworfen und den einzelnen Linien entsprechend feiner Draht aufgelötet; es entstehen Zellen und diese Zellen werden mit dem Email gefüllt (Zellenschmelz, Email cloisonné). Oder es werden aus dem Metall Grübchen ausgehoben und diese mit dem Email gefüllt (Grubenschmelz, Email champlevé). — Die Hauptererfordernisse des Emails für Kochgeschirre sind Widerstandsfähigkeit und Freisein von gesundheitsschädlichen Substanzen, bezw. wenn Blei vorhanden ist, Herstellung eines richtig gebrannten Emails. Bei Kochgeschirren werden, um das Abspringen des Emails (durch Ausdehnung und Zusammenziehung) zu verhindern, häufig zwei Emailschichten aufgebrannt: zu unterst ein strengflüssiger Grund (Grundmasse), zu oberst die weniger strengflüssige Glasur (Deckmasse, das eigentliche Email).

Litteratur: *Ledebur*, Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege. — *Langbein*, Vollst. Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. — *Seelhorst*, Katechismus der Galvanoplastik.

METALLPRAEPARATE.

Einleitung. In diesem Abschnitte sollen die technisch - verwendeten, in grösserem Massstabe hergestellten Metallpräparate meist kurz besprochen werden und zwar in der Reihenfolge der Metalle selber; nur bei wenigen werden wir etwas länger verweilen. Hierunter fallen auch fast völlig die Erdfarben, die ja beinahe alle Präparate der schweren Metalle sind. Da aber einige der Erdfarben doch (z. B. Permanentweiss, Ultramarin) später erst ihre Stelle finden werden, sei hier zunächst eine kurze Uebersicht der gebräuchlicheren Metallfarben gegeben. Es gehören zum

Eisen: Eisenmennige, Ocker etc.; Berlinerblau, Turnbulls Blau.

Kupfer: Bremerblau, Bremergrün, Berggrün, Casselmanns Grün, Braunschweiger Grün; Mineralblau; Kalkblau, Neuwieder Blau; Oelblau; Gentele's Blau; Aegyptischblau; Grünspan; Mineralgrün; Schweinfurter Grün.

Zink: Zinkweiss; Griffith's Weiss.

Cadmium: Cadmiumgelb.

Zinn: Musivgold.

Blei: Mennige; Bleiweiss; Pattinson's Weiss; Casseler und Turner's Gelb.

Gold: Goldpurpur.

Quecksilber: Zinnober; Jodzinnober.

Wismuth: Wismuthweiss.

Antimon: Antimonweiss; Antimonzinnober; Neapelgelb.

Arsen: Realgar; Operment.

Kobalt: Smalte; Kobaltgelb; Kobaltultramarin; Coeruleum; Rinmann's Grün; Kobaltviolett; Kobaltbronze.

Mangan: Mangangrün; Manganbraun; Mangansulfür.

Chrom: Baryumchromat; Chromgelb, -orange und rot; Zinkgelb; Sideringelb; Chromgrün etc.; Chromblau.

Ausser diesen hier zu besprechenden Farben finden Verwendung: Permanentweiss ($BaSO^4$) und Ultramarin, später zu besprechen! Ferner werden von Mineralien als weisse Farben verwendet: Kreide (Schlämmkreide, Wiener Kalk etc.), Kaolin (Pfeifenthon), Talk; als braune Farben: Umbra (Thonerde mit Eisen- und Manganhydroxyd), kölnische Umbra (erdige Braunkohle); als grüne Farbe: verschiedene grüne Silikate, z. B. Grünerde, (Eisenoxyduloxydsilikat). Auch Metalle und Legierungen fein verteilt finden Anwendung: durch Zink aus salzsaurer Lösung gefälltes Zinn als Argentin, ferner die Bronzefarben. Sie werden dadurch erhalten, dass man Abfälle der Metallschlägerei, also Zinkkupferlegierungen, mit Oel, Fett etc. fein zerreibt und erhitzt, wodurch sich Anlauffarben bilden. (Die Bronzen sind ganz fein zerrieben; mehr schüppchenförmiges Fabrikat sind die Brokate. Auch künstlich werden die Bronzen mit in Fett abgeriebenen Farben gefärbt. Glimmerbronzen oder -Brokate werden aus Glimmer unter Zuhilfenahme von Anilinfarben und Farblacken hergestellt.) — Als schwarze Farbe findet Russ, Rebschwarz (aus verkohlten Reben), Elfenbeinschwarz etc. Anwendung. Russ wird z. B. für Buchdruckerschwärze durch unvollständige Verbrennung von Oel, Teer, Kohlenwasserstoffen etc. hergestellt. — Auch die Erze der seltenen Metalle hat man zur Farbenfabrikation beigezogen: aus Uranpecherz wird Urangelb (Uranoxydalkali) hergestellt; durch Reduktion von Molybdänsäure erhält man Molybdänblau (Mineralindig).

Eisenpräparate. Von Eisenpräparaten sei zunächst der Eisenvitriol (grüner Vitriol, Ferrosulfat, $FeSO^4 . 7H^2O$) erwähnt, der als Desinfektionsmittel, dann in der Färberei zum Reduzieren von Indigo, zur Darstellung von Berlinerblau, von rauchender Schwefelsäure, zur Fällung von Gold u. s. w. Anwendung findet. Zur Darstellung lässt man Eisenkiese verwittern an freier Luft; die durch den Regen ausgelaugte Lösung wird mit Eisenabfällen zusammengebracht, wodurch Reduktion der Oxydsalze und Neutralisation der freien Schwefelsäure bewirkt wird. Diese Lösung wird in Bottichen zur Krystallisation gebracht, in denen Holzstäbe aufgestellt sind. An den Stäben scheidet sich der besser krystallisierte Traubenvitriol, am Boden und an den Wandungen der Tafelvitriol ab. Eisenvitriol wird auch als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation, bei der Zementwässerverarbeitung, sowie der Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege und sonst erhalten.

Eisenoxyde verschiedenster Art finden als gelbe und rote Anstreichfarbe Verwendung: Blutstein (Hämatit, Fe^2O^3), Colcothar (Caput mortuum, das bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure aus Eisenkiesen hinterbleibende Eisenoxyd), dann gelbe und rote Ocker (gelbe oder rote Vorkommnisse von Eisenoxyd und -hydroxyd mit Thon und Calciumcarbonat) und Aehnliches werden gemahlen, geschlämmt, auch zur Erhöhung der Farbe geglüht (eventuell unter Zusatz von Kochsalz); man erhält so gelbe bis rote und dunkelviolette Nuancen. Sie kommen als Englisch Rot, Polierrot (weil auch zum Polieren von Glas etc. verwendet), gebrannter Ocker, Eisenmennige in den Handel; dienen als Anstreichfarben, als Rostschutzmittel zu Eisenüberzügen (bes. die Mennige) u. s. f. Kommen aus Bayern, Thüringen, Böhmen und sonst her in den Handel.

Berlinerblau (Ferriferrocyanid, $Fe^7C^{18}N^{18} = [FeC^6N^6]^3 . \overset{'''}{F}e^4$, wird in zweierlei Weise hergestellt. Als „neutrales“ Blau erhält man es durch Fällen von Eisenchlorid mit Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz):

$$4FeCl^3 + 3FeC^6N^6K^4 = [FeC^6N^6]^3 . Fe^4$$

als blauen, voluminösen Niederschlag. Als „basisches“ Blau wird es erzeugt durch Oxydation des weissen Niederschlages, den gelbes Blutlaugensalz in Eisenoxydullösungen hervorruft. Es werden Ferrokaliumferrocyanide gefällt, die durch Oxydation mittelst Chlor, Salpetersäure oder Königswasser in Ferriferrocyanid, Berlinerblau übergehen, vielleicht nach:

$$FeC^6N^6 . \overset{''}{F}eK^2 + (FeC^6N^6)^3\overset{''}{F}e^3K^2 + Cl^4 =$$

$$(FeC^6N^6)^3\overset{'''}{F}e^4 + 4ClK.$$

Kommt als Pariserblau, Stahlblau, Preussisch und Sächsisch Blau, Waschblau in Stücken mit Kupferglanz in den Handel. Je lockerer und leichter, um so schöner die Farbe. (Die physikalische Beschaffenheit spielt bei allen Erdfarben eine sehr grosse Rolle; dies auch der Grund, warum erprobte alte, wenn auch umständliche Vorschriften, nach denen das Fabrikat von richtiger physikalischer Beschaffenheit erhalten wird, nur schwer durch neuere, anscheinend rationellere Verfahren verdrängt werden.) Wird hauptsächlich als Wasser- und Leimfarbe verwendet; in der Färberei und Druckerei erzeugt man in der Regel das Blau als sog. Kaliblau (Färberei) oder Dampfblau (Druckerei) auf der Faser selbst. Geringere Sorten von Berlinerblau kommen mit Schwerspath, Kreide etc.) „gestreckt“ als Mineralblau in den Handel. — Wasserlösliches Berlinerblau erhält man durch Lösen von Berlinerblau

in Oxalsäure. — Turnbulls Blau (Ferroferricyanid, $Fe^5C^{12}N^{12} = (FeC^6N^6)^2\overset{II}{Fe}{}^3$ wird dargestellt durch Fällen von Ferrosulfat mit Ferridcyankalium (rotem Blutlaugensalz). — Die Gewinnung des Blutlaugensalzes soll später besprochen werden.

Kupferpräparate. Der Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cuprisulfat, $CuSO^4 . 5H^2O$, dessen Vorkommen im Zementwasser der Gruben früher (pag. 193) erwähnt wurde, findet Verwendung zum Verkupfern und in der Galvanoplastik, zur Herstellung der Kupferfarben, zum Konservieren von Saatgetreide, in der Färberei u. s. w. Reinen Kupfervitriol erhält man durch Lösen von Kupfer in Schwefelsäure, dann als Nebenprodukt bei der Fällung des Silbers durch Kupfer aus seiner Lösung in Schwefelsäure (z. B. bei der Goldsilberscheidung), rohe Vitriole durch Eindampfen der Zementwässer, Rösten von Kupferstein und Auslaugen des Röstgutes, Lösen von Malachit in Schwefelsäure. Der rohe Kupfervitriol ist eisenhaltig; wird er bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt und dann wieder gelöst, so bleibt Eisen als Oxyd zurück. Vollständig rein und eisenfrei, zur Fabrikation der Farben, erhält man ihn durch Erhitzen seiner Lösung (nach Oxydation des Eisenoxyduls) mit Kupferoxyd oder -carbonat; Eisen wird als Hydroxyd gefällt, dafür geht eine äquivalente Menge Kupfer in Lösung. — Doppelvitriole sind isomorphe Mischungen von Kupfer- und Eisenvitriol, zuweilen auch zinkvitriolhaltig. (Salzburger V., Doppeladler enthält 76%, Doppeladmonter 80% und Admonter 83% Eisenvitriol).

Aus Kupferhydroxyd bestehen im Wesentlichen Bremerblau und Bremergrün. Ein aus Kupfersulfat und Kochsalz erhaltenes breiförmiges Gemenge von Kupferchlorid und wird mit Kupfer zusammengebracht und bei Gegenwart von Luft Natriumsulfat in den Oxydierkästen der Umsetzung überlassen. Es entsteht Kupferchlorür, das durch Aufnahme von Sauerstoff in basisches Kupferchlorid übergeht. Ist die Umsetzung vollendet und alles Oxydulsalz oxydiert, so wird dies vom restigen Kupfer abgeschlämmt, mit Salzsäure und dann mit Kalilauge versetzt. Das durch die Salzsäure gelöste Kupferchlorid wird so als blaues Hydrat gefällt, das bei niederer Temperatur getrocknet wird. Als Wasser- und Leimfarbe ist es hellblau, mit Oel abgerieben wird es durch Bildung der Kupferseifen grün. — Als Kalkblau (Neuwiederblau) bezeichnet man ein gefälltes Gemenge von Kupferhydroxyd und Gips.

Als Berggrün fand früher gemahlener Malachit Verwen-

dung, jetzt kommt als Braunschweiger Grün basisch kohlens. Kupfer ($CuCO^3 . CuO^2H^2$) in den Handel, durch Fällen von Kupfervitriol mit Soda oder Kreide hergestellt. Wasser- und Oelfarbe. — Als Mineral- oder Bergblau bezeichnet man gemahlenen Kupferlasur oder die durch Fällen von Vitriol mit Aetzkali oder Kalk und Versetzen des Niederschlags mit Kreide, Schwerspath etc. hergestellte Farbe. (Siehe auch Berlinerblau!) — Casselmann's Grün, im Tone dem Schweinfurter Grün nahestehend, ist basisches Kupfersulfat, $SO^4Cu . 3Cu(OH)^2 . 4H^2O$; wird durch Umsetzung der heissen Lösungen von Kupfersulfat und Alkaliacetat dargestellt. — Oelblau (Horace Vernet's Blau) ist Schwefelkupfer, das mit Oel angerieben Veilchenblau liefert; verwendet wird entweder der natürlich vorkommende Kupferindig (Covellin) oder künstlich durch Zusammenschmelzen von Kalischwefelleber mit Kupfer hergestelltes Schwefelkupfer. — Aegyptisch Blau, den Alten schon bekannt, ist ein Kalium-Kupfersilikat, Gentele's Grün ein durch Fällung erhaltenes Kupferstannat.

Unter Grünspan versteht man neutrale oder basische Kupferacetate. Der neutrale oder sog. destillierte, d. h. mit destilliertem Essig hergestellte Grünspan ist $Cu(C^2H^3O^2)^2H^2O$. Wird erhalten durch Umsetzung von Bleiacetat mit Kupfersulfat oder Lösen des basischen Grünspans in Essigsäure; kommt im Handel krystallisiert (in Trauben) vor.

Beim basischen Grünspan ist zweierlei zu unterscheiden. In der Gegend von Montpellier überlässt man Weintreber der Gährung; der Zucker geht in Alkohol, diese in Essigsäure über. Die Treber werden mit erhitzten, mit Grünspanlösung bestrichenen Kupferblechen geschichtet; es bilden sich so Decken von Grünspan, die abgekratzt, mit Wasser zu Brei geknetet und nach dem Abpressen in viereckige Form gepresst werden. Diesem blauen Grünspan kommt die Formel $Cu(C^2H^3O^2)^2 . Cu(OH)^2 . 5H^2O$ zu. In Grenoble dagegen bestreicht man Kupferplatten mit Essig und stellt an warmem Orte auf; es bildet sich so ein grüner Grünspan von der Zusammensetzung $Cu(C^2H^3O^2)^2 . 2Cu(OH)^2$. — Die Grünspane werden als Oel- und Wasserfarbe, dann in der Färberei und Druckerei verwendet.

Als Scheele's Grün oder Mineralgrün bezeichnet man ein basisches Kupferarsenit, erhalten durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit einer Lösung von arseniger Säure in Kaliumcarbonat unter Zusatz von Kalilauge. Grüne, nur mehr wenig verwendete Farbe. (Mineralgrün auch gleich Berggrün!) — Die schönste, wenn auch

giftigste grüne Erdfarbe ist das Schweinfurtergrün, auch als Mitisgrün, Kaisergrün, Wienergrün, Neuwiedergrün etc. bezeichnet und vielfach durch Strecken mit Schwerspath etc. und Mischen mit Gelb etc. nüanciert. Es ist in reinem Zustande ein Kupferarsenitacetat von der Formel $3Cu(AsO^2)^2 . Cu(C^2H^3O^2)^2$ und wird besonders in der Wassermalerei und trotz der Verbote zum Bedrucken von Tapeten, Rouleaux etc. noch verwendet. Bei der Darstellung wird zunächst z. B. durch Fällen von Kupferacetat mit arseniger Säure das olivengrüne, voluminöse Kupferarsenit hergestellt, das dann beim Verweilen in der frei gewordenen Essigsäure dicht, krystallinisch und intensiv grün wird. Oder man fällt Kupfersulfat mit arsenigs. Alkali und gibt Essig zu. Je grösser die Krystalle, desto dunkler die Farbe.

Zink- und Cadmiumpräparate. Hier ist zunächst zu erwähnen das Zinkoxyd, das als Zinkweiss als weisse Anstrichfarbe besonders dort, wo Schwefelwasserstoff in Frage kommt, verwendet wird; es wird im Gegensatz zu Bleiweiss nicht geschwärzt. Wird hergestellt durch Verbrennen von Zinkdampf in heisser Luft, entweder aus metallischem Zink oder direkt aus den Erzen. Auch bei der Zinkentsilberung wird Zinkoxyd gewonnen (vgl. pag. 217).

Zinkvitriol (weisser Vitriol, Galitzenstein, $ZnSO^4.7H^2O$) bildet sich bei Verwitterung oder Röstung von Blende; die Rückstände werden mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Auch durch Lösen von Zink in Schwefelsäure dargestellt. — Durch Fällen der Lösung mit Schwefelbaryum wird daraus das Griffith's Weiss (Zinkolith, Lithopone) hergestellt, ein Gemenge von Baryumsulfat und Zinksulfid.

Chlorzink zum Imprägnieren von Holzschwellen, zum Läutern von Oel etc. wird durch Lösen von Zink in Salzsäure oder Umsetzen von Zinksulfat mit Chlornatrium hergestellt. Wasserfrei erhält man es durch Destillation von wasserfreiem Zinkvitriol mit Kochsalz.

Schwefelcadmium, durch Fällen von Cadmiumlösungen mit Schwefelwasserstoff zu erhalten, findet als gelbe Farbe (Brillantgelb) für Oelmalerei und besonders zum Färben der Toiletteseifen Verwendung.

Zinnpräparate. Von den Chloriden des Zinns findet das Chlorür $SnCl^2 . 2H^2O$ als Zinnsalz Verwendung als Reduktionsmittel und als Beize; ebenso werden in der Färberei und Druckerei verwendet das Chlorid $SnCl^4 . 5H^2O$ als sog. salpeters. Zinn, Physik, Rosirsalz, Composition und das Chlorammoniumdoppelsalz desselben, das sog. Pinksalz $SnCl^4.2NH^4Cl$. Als Präparier- und Grundiersalz für Färberei und Druckerei

findet das Natriumstannat (zinns. Natrium SnO^3Na^2) Verwendung; wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Zinnstein mit Aetznatron, Kochen von Zinnoxyd mit Natronlauge oder von Zinn mit Bleioxydnatronlösung.

Als Musivgold zu unechter Vergoldung und zum Bronzieren wird angewendet das Zinnsulfid, SnS^2; jetzt durch die Bronzen (s. o.) vielfach verdrängt. Wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Quecksilber, Schwefel und Salmiak. (Zuerst entweicht Chlorammonium, dann Zinnober; das Musivgold bleibt zurück.)

Bleipräparate. Hier wurde die Gewinnung der Glätte bereits früher besprochen (vgl. pag. 215). Von der Glätte ist zu unterscheiden das Massicot, das gelbe Bleioxyd, ebenfalls PbO, das entweder durch vorsichtiges Erhitzen von Bleiweiss oder von Blei erhalten wird. Das Blei schmilzt und überzieht sich mit Bleiasche, die sich allmählich in das gelbe Oxyd verwandelt. Zartes, gelbes Pulver. Bleioxyd wird in der Glasindustrie zur Herstellung von Krystallglas, Flintglas, Strass verwendet, in der Keramik für Glasuren, zur Gewinnung von Mennige etc.

Mennige, Pb^3O^4 (zuweilen auch Pb^4O^5), wird durch vorsichtiges Erhitzen von Bleioxyd bei Luftzutritt erhalten, wobei das Oxyd nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden darf. Orangemennige (Bleizinnober, Pariser Rot), die feinste Nummer, wird durch Erhitzen von Bleiweiss hergestellt. Auch die Darstellung durch Erhitzen von Bleisulfat mit Salpeter und Soda lässt sich durchführen. Die Mennige ist ein ziegelrotes Pulver, das sich beim Erhitzen dunkler färbt. Findet als Farbe, dann auch in der Glasfabrikation und zur Kittdarstellung Anwendung. — Behandelt man die Mennige mit Salpetersäure, so löst sich Bleinitrat und es hinterbleibt das braune Bleisuperoxyd PbO^2:

$$Pb^3O^4 + 4NO^3H = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O.$$

Findet in der Zündholzfabrikation Verwendung; doch wird dort vielfach auch das eingetrocknete Gemisch von Salpetersäure und Mennige, die sog. oxydierte Mennige (Superoxyd und Nitrat) direkt verwendet. — Die an das Superoxyd anschliessenden Orthoplumbate und ihre Verwendung zur Sauerstofffabrikation sind bereits früher besprochen (vgl. pag. 115).

Beim Bleiweiss, dem basischen Carbonat, meist von der Zusammensetzung $2PbCO^3 . Pb(OH)^2$, das als gutdeckende Malerfarbe, zur Mennigfabrikation, bei der Bereitung von Leinölfirniss etc. gebraucht wird, sind verschiedene Darstellungsarten und verschiedene Sorten zu unterscheiden. Beim französischen Verfahren wird durch Lösen

von Glätte in Essigsäure zunächst eine Lösung von basischem Acetat $Pb(C^2H^3O^2)^2 . 2Pb(OH)^2$ hergestellt:

$$3PbO + 2C^2H^4O^2 + H^2O = Pb(C^2H^3O^2)^2 . 2Pb(OH)^2.$$

In diese Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch Bleiweiss gefällt und das neutrale Acetat gebildet wird:

$$3(Pb(C^2H^3O^2)^2 . 2Pb(OH)^2) + 4CO^2 = 2(2PbCO^3 . Pb(OH)^2) + 3Pb(C^2H^3O^2)^2 + 4H^2O.$$

In der Lösung des neutralen Acetates wird wieder Glätte zu basischem Acetat gelöst u. s. w. — Beim englischen Prozess wird Blei zu Bleioxyd oxydiert, die so erhaltene Glätte mit Bleiacetat getränkt und nun Kohlensäure zugeleitet. — Beim ältesten, dem holländischen Verfahren wird Blei in dünnen, spiralig gerollten Platten in irdene Töpfe gestellt, die Bierhefe und Essig am Boden enthalten; die Töpfe werden mit Bleiplatten abgedeckt und in Dünger, Lohe etc. eingegraben. Durch die Gährung des Düngers entsteht unter Wärmeentwicklung Kohlensäure, die auf das durch den verdampfenden Essig nach

$$3Pb + 2C^2H^4O^2 + 3O + H^2O = Pb(C^2H^3O^2)^2 . 2Pb(OH)^2$$

unter Mitwirkung der Luft entstandene basische Acetat in der besprochenen Weise einwirkt. Das hiebei entstehende neutrale Acetat wird wieder in basisches übergeführt nach

$$Pb(C^2H^3O^2)^2 + 2Pb + 2O + 2H^2O = Pb(C^2H^3O^2)^2 . 2Pb(OH)^2$$

u. s. w., bis das Blei zerfressen ist. (Zuweilen tritt bei fehlerhafter Leitung Rotfärbung des Carbonats ein, wahrscheinlich durch Bildung eines Bleisuboxydes.) — Beim deutschen oder Kammerverfahren werden in geheizter Kammer, deren Boden mit Essig bedeckt ist, Bleiplatten aufgehängt und Luft, Wasserdampf, Essigsäure und Kohlensäure zugeleitet. — Das rohe Bleiweiss wird durch Schlämmen gereinigt. Von Sorten sind zu unterscheiden: Schieferweiss, aus ganz durchfressenen Platten bestehend, Kremserweiss, reines Bleiweiss mit Gummiwasser zu Tafeln geformt, dann Mischungen mit Schwerspath etc., die als Venetianer, Hamburger und Holländisch Weiss in den Handel kommen.

Von Bleifarben wären dann noch die basischen Chloride anzuführen: Pattinson's Weiss, $PbCl^2 . Pb(OH)^2$, durch Vermischen von heisser Bleichloridlösung mit Kalkwasser hergestellt; Casseler Gelb durch Schmelzen von Salmiak mit Bleioxyd und Turner's Gelb durch Behandeln von Bleioxyd mit Kochsalzlösung und Schmelzen des so gebildeten Oxychlorides erhalten; beides stärker basische Chloride.

Silber- und Goldpräparate. Vom Silber kommt als technisches Präparat das Nitrat (Silbersalpeter, Höllenstein, $AgNO^3$) in

Betracht, das in grösster Menge in der Photographie, dann in der Medizin als Aetzmittel, zur Spiegelversilberung, in der Porzellandekoration etc. verbraucht wird. Wird bei der Goldsilberscheidung mittelst Salpetersäure als Nebenprodukt gewonnen; aus kupferhaltigem Silber erhält man es durch Lösen in Salpetersäure und Erhitzen der eingedampften Lösung bis zur Zersetzung des Kupfernitrates.

Bei Gold wäre etwa das Chlorid und das in der Photographie benutzte Goldsalz (Natrium-Goldchlorid, $AuCl^3 . NaCl . 2H^2O$) zu erwähnen, dann aber der sog. Goldpurpur (Cassius Purpur), der zum Rotfärben von Glasflüssen dient. Wird z. B. erhalten durch Digestion von Zinnchlorid - Chlorammonium mit Zinn und Wasser und Zusatz von Goldchloridlösung. Die Färbung wird wohl durch fein verteiltes Gold hervorgerufen.

Quecksilberpräparate. Technisch findet Verwendung bes. zum Kyanisieren des Holzes (Konservieren) das Quecksilberchlorid; ist auch als Sublimat neben dem Chlorür (Calomel) u. a. in den Arzneischatz aufgenommen. Dann ist aber als rote Farbe zu erwähnen der Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS). Der mineralisch vorkommende Zinnober wird nur selten, in auserlesenen Stücken als Farbe benutzt. Gewöhnlich wird diese künstlich, auf trockenem und auf nassem Wege hergestellt: auf trockenem Wege durch Sublimation des durch Mengen von Quecksilber und Schwefel erhaltenen schwarzen Quecksilbersulfides, auf nassem Wege als „Vermillon" durch Digestion von schwarzem Schwefelquecksilber mit Schwefelalkalien, Thiosulfaten etc. Das schwarze Sulfid löst sich und scheidet sich als rotes Sulfid wieder aus.

Wismuthpräparate. Das wichtigste Präparat ist das basische Nitrat, das Magisterium Bismuthi, ein Gemenge von $BiONO^3 . H^2O$ und $BiONO^3 . BiOOH$, das durch Zersetzung von neutralem Nitrat mit Wasser erhalten wird und in der Medizin, auch als weisse Schminke benutzt wird. (Vgl. auch pag. 236.) Als Schminke findet auch das basische Chlorid (Wismuthweiss, Perlweiss, BiOCl) Anwendung.

Antimonpräparate. Das durch Rösten von Grauspiessglanz erhaltene Antimonoxyd wird als weisse Farbe (Antimonweiss, Sb^2O^3) zuweilen verwendet. — Von Sulfiden ist das Antimonium crudum früher schon besprochen (pag. 239); das Antimonpentasulfid (Goldschwefel, Sb^2S^5), durch Zersetzung des Schlippe'schen Salzes ($SbS^4Na^3 . 9H^2O$) zu erhalten, findet Anwendung beim Vulkanisieren des Kautschuks. Als Antimonzinnober (Sb^2S^2O) bezeichnet man das Oxysulfid, das beim Kochen von Natrium- oder Calciumthiosulfat- und Antimonchlorürlösungen fällt:

$$2SbCl^3 + 2Na^2S^2O^3 + 3H^2O = Sb^2S^2O + 2Na^2SO^4 + 6HCl.$$

Ist ein schönes, rotes Pulver, das als Oelfarbe geschätzt wird. — Neapelgelb (antimonsaures Blei, Sb^2O^6Pb), orangegelbe, in der Oel- und Porzellanmalerei verwendete Farbe, entsteht beim Schmelzen von Brechweinstein mit Bleinitrat und Kochsalz. — Vom Brechweinstein soll später die Rede sein; hier sei nur noch erwähnt, dass als Ersatzmittel dafür in der Färberei Antimonfluorür ($SbFl^3$ aus Antimonoxyd und Flusssäure), sowie Doppelverbindungen derselben, z. B. mit Ammonsulfat, mit Ammonfluorid etc. Verwendung finden.

Arsenpräparate. Die Gewinnung und Verwendung von Arsenik, Rotglas und Gelbglas ist bereits pag. 242 besprochen. Als rote Farbe, sowie zu Indigküpen findet auch der natürlich vorkommende Realgar, als gelbe Farbe Operment Verwendung (vgl. ebenda). — In grösstem Massstabe wird als Oxydationsmittel bei der Fuchsinfabrikation, dann auch als Beize in der Färberei die Arsensäure (AsO^4H^3) verwendet, die durch Oxydation von Arsenik erhalten wird. Die arsensauren Alkalien finden in der Zeugdruckerei als Reservagen und Enlevagen Anwendung.

Nickel- und Kobaltpräparate. Bei Nickel wären hier nur Nickelsulfat und seine Doppelverbindungen zu erwähnen, z. B. Nickelammonsulfat, das bei der Vernickelung benutzt wird und auch neben Nickelkaliumsulfat bei der Reindarstellung der Nickelsalze und Trennung derselben von Kobaltsalzen eine Rolle spielt.

Von Kobaltverbindungen ist die Smalte und ihre Darstellung schon früher (pag. 248) besprochen; bezüglich der sonstigen Kobaltfarben Folgendes: Das bekannte Fischer'sche Salz, das Kaliumkobaltnitrit, $Co(NO^2)^6K^3$, findet als Kobaltgelb in der Oel- und Aquarellmalerei Verwendung. Als Kobaltultramarin (Leithener oder Thénard's Blau) findet in der Wasser-, Oel- und Porzellanmalerei, dann zum Drucken von Wertpapieren (weil nicht photographisch zu vervielfältigen) die Mischung oder Verbindung von Thonerde und Kobaltoxyd Verwendung, die durch Glühen eines Gemenges von Thonerdehydrat und Kobalthydroxydul oder Carbonat erhalten wird. Coeruleum (Coelin), auch bei Lampenlicht blau erscheinend, ist die entsprechende Zinnoxydverbindung, während die grüne Zinkoxydverbindung als Kobaltgrün, Rinmann's oder Sächsischgrün, Zinkgrün bezeichnet wird. Kobaltbronze ist phosphors. Kobaltoxydulammoniak; bildet glänzende, violette Schüppchen, die zum Tapeten- und Buntpapierdruck verwendet werden. Ge-

glühtes Kobaltoxydulphosphat wird ebenso als Kobaltviolett benutzt. In der Porzellan- und Glasmalerei benutzt man Kobaltoxyd (s. pag. 247) und daraus dargestellte Präparate: RKO Oxyd und FKO Oxydul, KOH Carbonat, PKO Phosphat, AKO Arseniat.

Manganpräparate. Vom Braunstein und den verwandten Mineralien (pag. 248) ausgehend wird das Kaliumpermanganat (übermangans. Kalium, Chamaeleon minerale, $KMnO^4$) hergestellt, das als Desinfektionsmittel etc. grosse Anwendung findet. Braunstein wird mit Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat geschmolzen; es entsteht zunächst grünes Kaliummanganat, MnO^4K^2:

$$6MnO^2 + 12KOH + 2KClO^3 = 6MnO^4K^2 + 2KCl + 6H^2O.$$

Löst man in Wasser, so geht das Manganat in Permanganat über, während Hyperoxydhydrat abgeschieden wird:

$$3MnO^4K^2 + 3H^2O = 2MnO^4K + MnO^3H^2 + 4KOH.$$

Einleiten von Kohlensäure begünstigt die Umsetzung; Brom und Chlor bewirken die Ueberführung ohne Braunsteinabscheidung:

$$2MnO^4K^2 + 2Br = 2MnO^4K + 2BrK.$$

Die Lösungen des Permanganates werden zur Krystallisation verdampft.

Als Farben hat man folgende Präparate benutzt: Mangangrün, Baryummanganat, smaragdgrün. Erhalten durch Glühen eines Gemisches von Baryumnitrat, Mangannitrat und Baryumsulfat. — Manganbraun, Mineralbister, ein dem natürlich vorkommenden Wad (pag. 248) ähnliches künstliches Präparat, durch Behandeln von Mangancarbonat mit unterchlorigs. Calcium dargestellt. — Grünes Mangansulfür, im Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffstrom getrocknet, soll beim Tapetendruck verwendet werden.

Chrompräparate. Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Chrompräparate ist der Chromeisenstein, $FeCr^2O^4 = FeO . Cr^2O^3$ (vgl. pag. 249). Es werden daraus Kaliumchromat (gelbes chroms. Kalium, CrO^4K^2) und Pyrochromat (Bichromat, rotes chroms. Kalium, $Cr^2O^7K^2$), sowie die entsprechenden Natriumsalze gewonnen. Zur Gewinnung des Kaliumpyrochromates glühte man früher ein Gemisch von gepulvertem Chromeisenstein mit Kaliumcarbonat und Salpeter; es entsteht neben Eisenoxyd Kaliumchromat, CrO^4K^2, das ausgelaugt und durch Zusatz von Salpetersäure in das schwerer lösliche, also leichter durch Krystallisation zu reinigende Pyrochromat übergeführt wird. Jetzt mischt man den Chromeisenstein mit Kalk und Kaliumcarbonat und glüht. Man erhält so, da hier keine vollständige Schmelzung eintritt und infolge dessen die Luft ungehindert zutreten kann, ein Gemenge von Eisenoxyd, Calcium- und Kaliumchromat (und

überschüssigem Kalk), aus dem durch Wasser die Chromate ausgezogen werden können. Zur Ueberführung des Calciumchromates in das Kaliumsalz gibt man Kaliumcarbonat oder -sulfat zu; schliesslich wird CrO^4K^2 durch Säure in $Cr^2O^7K^2$ übergeführt. — Auch das Chromoxyd, das in den Teerfarbenfabriken, z. B. bei der Alizarinfabrikation, massenhaft abfällt, kann durch Erhitzen mit Kalk bei Luftzutritt wieder in Chromat zurückverwandelt werden. — Das Bichromat wird verwendet in der Fabrikation der Chromfarben, zur Oxydation in der Teerfarbenindustrie, besonders bei der Alizarinfabrikation, in der Färberei und Druckerei, zur Herstellung von chroms. Quecksilberoxydul und von Chromoxyd zur Porzellanmalerei etc.

Von Chromfarben seien zunächst die Chromate besprochen. Chroms. Baryum ($BaCrO^4$, gelbes Ultramarin, Steinbühler Gelb) wird durch Fällen von Chlorbaryum mit Kaliumchromat erhalten. — Neutr. Bleichromat ($PbCrO^4$, Chromgelb, Parisergelb etc.) wird durch Umsetzung von Kaliumbichromat mit löslichen Bleisalzen oder Digestion von Bleisulfat mit Kaliumbichromatlösung dargestellt und in der Malerei, Färberei, Druckerei, Buntpapierfabrikation u. s. w. als gelber Farbstoff verwendet. An Alkalien gibt es Chromsäure ab und geht in Chromorange und schliesslich Chromrot, $CrO^4Pb . Pb(OH)^2$ über. — Zinkchromat (Zinkgelb, CrO^4Zn und $ZnCrO^4 . Zn(OH)^2$, vielleicht auch $3ZnCrO^4 . K^2Cr^2O^7$) besitzt andern gelben Ton, als das Chromgelb; wird durch Fällen von Zinklösungen mit Kaliumbichromat erhalten und vielfach durch Vermischen mit Pariserblau auf Zinkgrün verarbeitet. — Auch aus Chromgelb werden durch Mischen mit Blau Chromgrüne hergestellt. — Sideringelb ist basisch chroms. Eisenoxyd.

Eine andere Reihe von Farben schliessen an das Chromoxyd an. Chromoxyd, Chromgrün, z. B. durch Glühen von Kaliumchromat und Salmiak dargestellt, wird in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet. Guignet's Grün, in der Kattundruckerei, zum Färben von Banknoten etc. verwendet, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kaliumpyrochromat und Borsäure; es entweicht Sauerstoff und beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt Chromhydroxyd, $Cr^2O(OH)^4$, d. h. Guignets Grün. Beim Arnaudon's Grün, Plessy's Grün, Schnitzer's Grün ist der wesentliche Bestandteil Chromphosphat. Dinglers Grün ist Chromphosphat mit Calciumphosphat. — Chromblau stellt *Garnier* her durch Schmelzen von Kaliumpyrochromat, Flussspath und Kieselsäure.

Litteratur: *Gentele*, Lehrbuch der Farbenfabrication.

THONERDEVERBINDUNGEN.

Präparate und Mineralien. Die Gewinnung des Metalles der Thonerde, des Aluminiums, ist bereits früher (pag. 249, 262) besprochen worden; hier sei gedacht der Darstellung und Verwendung der verschiedenen Thonerdepräparate, und im Anschluss hieran (an die Kryolithindustrie) seien auch einige Worte der Flusssäureindustrie gewidmet, wie auch die Ultramarinfabrikation hier zu besprechen sein wird. Es finden in grösserem Massstabe folgende Thonerdeverbindungen Anwendung: Thonerde (auch Korund) wird in der Aluminiumfabrikation verwendet. — Kalialaun, $Al^2(SO^4)^4K^2 . 24H^2O$, dient als Gerbmaterial in der Alaun- oder Weissgerberei, dann wegen der Verwandtschaft der Thonerde zu Gespinnstfasern und Farben in der Färberei und Druckerei, in der Farblackfabrikation, beim Leimen des Papieres etc. Krystallisiert in Oktaedern oder Würfeln (kubischer Alaun), kommt auch als Mehl in den Handel; als reinster gilt der durch eingelagertes Eisenoxyd etwas rötlich gefärbte römische Alaun. Gibt beim Erhitzen sein Wasser ab und geht in gebrannten Alaun über. — Auch Ammoniakalaun, $Al^2(SO^4)^4(NH^4)^2 . 24H^2O$, wird vielfach an Stelle von Kalialaun verwendet. (Der Kali- und Ammongehalt ist nebensächlich bei der Verwendung; die Alaune sind aber leicht durch Krystallisation zu reinigen, daher ihre Verwendung als reinste Thonerdepräparate.) — In vielen Fällen vermag die Alaune zu vertreten das Aluminiumsulfat, $Al^2(SO^4)^3 . 18H^2O$, der sog. konzentrierte Alaun, der auch zur Reinigung der Abwässer (durch Abscheidung von gallertartiger, die Unreinigkeiten zu Boden reissender Thonerde) benutzt wird. Bildet in der Regel platte viereckige Stücke, schwach durchscheinend, ent-

haltend häufig Eisen, freie Schwefelsäure etc. — In andern Fällen wieder wird, z. B. in der Färberei und Druckerei Natriumaluminat (Thonerdenatron, $Al^2O^6Na^6$) verwendet. Weissliches Pulver, häufig Kohlensäure und Kieselsäure enthaltend. — (Aluminiumthiosulfat findet als Beize für Baumwollzeuge, das Hypochlorit als *Wilson's* Bleichflüssigkeit zum Bleichen, das Sulfit zur Läuterung des Saftes in der Zuckerfabrikation, das Chlorid (Chloralum) zum Entfetten der Wolle (früher auch als Desinfektionsmittel), das Rhodanid beim Zeugdruck, ebenso das Nitrat Anwendung.)

Die Mineralien, die uns zur Gewinnung dieser Präparate zur Verfügung stehen, sind folgende: Thonerde, Al^2O^3, als Korund (Schmirgel; auch als Schleifmittel benutzt); Bauxit (Wocheinit), $Al^2O^4H^2$ mit Eisenoxyden; Kryolith, $Al^2Fl^6 . 6NaFl$; natürlicher Alaun (Federalaun); Alunit (basischer Alaun), $Al^2(SO^4)^4K^2.2Al^2(OH)^6$; dann thonerdehaltige Silikate, z. B. Feldspath (gleichzeitig kalihaltig) und dessen Verwitterungsprodukt, der Kaolin. Speziell zu erwähnen sind die Alaunschiefer, mit Schwefelkies durchsetzte, kohlige Thonschiefer, und Alaunerde, mit Schwefelkies und Bitumen gemengter Thon. (Auch Hochofenschlacken hat man beigezogen.)

Je nach Beschaffenheit und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials werden als erste Produkte gewonnen: Alaun, Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat.

Verarbeitung des Alunits. Der als vulkanisches Auswitterungsprodukt vorkommende natürliche Alaun kommt nur wenig in Betracht; wichtiger ist der durch Einwirkung schwefliger Säure auf Lava etc. in vulkanischen Gegenden (Tolfa bei Civita Vecchia, bei Massa maritima, in Ungarn bei Munkacs) entstandene Alunit (Alaunstein, Alaunfels). Dieser basische Alaun, $Al^2(SO^4)^4K^2 . 2Al^2(OH)^6$, gibt bei beginnender Rotglut Wasser ab, und aus dem geglühten Material lässt sich dann durch Wasser Alaun ausziehen. Der geröstete Stein zerfällt mit Wasser zu Brei; dieser wird mit heissem Wasser gelaugt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Beim Erkalten der Lösung krystallisieren zuerst Oktaeder, dann Würfel. (Kubischer Alaun. Gewöhnlicher Alaun kann in kubischen übergeführt werden dadurch, dass man mit Thonerdehydrat digeriert oder mit etwas Alkali oder Kalk versetzt; die Lösung dieses „neutralen" Alaunes scheidet beim Verdunsten bei mässiger Temperatur kubischen Alaun ab.)

Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde. Während der Alunit sämtliche drei zur Alaunbildung nötige Bestand-

teile enthält, fehlt bei den Alaunschiefern und der Alaunerde gewöhnlich das Kali, das daher zugeführt werden muss. Die Alaunschiefer kommen meistens im Silur und Devon vor, z. B. in Skandinavien, am Harz, in Thüringen, Schlesien, im Fichtelgebirge, am Niederrhein, in England und Schottland; Alaunerde gehört in die Tertiärformation und findet sich z. B. bei Freienwalde in der Nähe der Oder, in der Oberlausitz, im Mansfeldischen, in Böhmen vor. Lässt man diese „Alaunerze" an der Luft bei Gegenwart von Wasser verwittern, so oxydiert sich der Eisenkies zu Ferrosulfat und schwefliger, resp. Schwefelsäure, z. B.

$$FeS^2 + 7O + H^2O = FeSO^4 + SO^4H^2.$$

Die Säuren, die direkt und bei der Oxydation des Ferrosulfates zu basischem Ferrisulfat frei werden, zersetzen nun die Thone unter Bildung von Aluminiumsulfat (und Kieselsäure). Von Zeit zu Zeit wird ausgelaugt; die Erze gelangen auf die Halde zurück, die Lauge kommt zur Klärung in Kästen (Abscheidung von Gips und basischem Ferrisulfat) und dann zum Versieden. Um hiebei nun die Eisensalze zu entfernen, kann man bei Gegenwart grösserer Eisensalzmengen diese zu Ferrosulfat reduzieren, das sich, nach Zusatz von Kaliumsulfat, durch Krystallisation von dem schwerer löslichen Alaun trennen lässt; auch kann man den Vitriol zunächst krystallisieren lassen und dann zur Lösung des Aluminiumsulfates Kaliumsulfat zugeben. Kleinere Eisenmengen lässt man sich völlig zu basischem Ferrisalz oxydieren (unter Zusatz z. B. von etwas Alkali): es scheidet sich stark basisches Ferrisulfat als sog. Eisenschlamm, Vitriolschmand aus; dann wird Kalium- oder (für Ammoniakalaun) Ammonsulfat zugesetzt; Alaun scheidet sich als Mehl aus; der Rohalaun wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

Verarbeitung von Thon. Möglichst kalk- und eisenfreien Thon (Kaolin, Chinaclay) glüht man bei Luftzutritt, zur Oxydation von Eisen und um die Thonerde löslicher zu machen. Den geglühten und zerkleinerten Thon zersetzt man in Bleipfannen mit Schwefelsäure (von etwa 1,52 sp. G.). Die Masse schäumt auf und wird durch ausgeschiedene Kieselsäure breiartig. Sie erstarrt allmählich und wird dann unter Zurücklassung der anhydrischen Kieselsäure mit Wasser gelaugt. Durch Eindampfen (nach Entfernung des Eisens, eventuell durch Ferrocyankalium) erhält man Kuchen von Aluminiumsulfat. Durch Zusatz von Kaliumbisulfat kann auch Alaun gewonnen werden. (Das Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf Thon wird auch direkt als alum cake bei der Fabrikation geringerer Papiere verwendet.)

Verarbeitung von Bauxit. Der bei Baux und auch sonst in Südfrankreich, dann in der Krain (in der Wochein), in England, Nordamerika und auch in Deutschland vorkommende Bauxit (Wocheinit), vielleicht ein Verwitterungsprodukt des Basaltes, wird entweder mit einer nur zur Bindung der Thonerde, nicht aber auch des Eisenoxydes hinreichenden Menge Schwefelsäure zerlegt, oder er wird durch Erhitzen mit Natriumcarbonat (oder Natriumsulfat und Kohle) aufgeschlossen. Man erhält in diesem Falle beim Auslaugen Natriumaluminat, aus dem Thonerde, Aluminiumsulfat, Alaun gewonnen werden können (neben Soda).

Verarbeitung von Kryolith. Der Kryolith, aus Grönland stammend, wird nur noch in Kopenhagen und Nordamerika verarbeitet; er wird sonst noch in der Glasindustrie und der Aluminiumfabrikation verwendet. Wird durch Glühen mit kohlens. Kalk aufgeschlossen, wobei neben Fluorcalcium Natriumaluminat entsteht:

$$Al^2Fl^6 . 6NaFl + 6CaCO^3 = Al^2O^6Na^6 + 6CaFl^2 + 6CO^2.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und in die Lösung Kohlensäure geleitet; es fällt Thonerdehydrat, während Soda in der Lauge bleibt:

$$Al^2O^6Na^6 + 3CO^2 + 3H^2O = Al^2(OH)^6 + 3Na^2CO^3.$$

Die Soda wird als Nebenprodukt gewonnen; die Thonerde kann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und so Aluminiumsulfat, bez. Alaun gewonnen werden.

Will man Kryolith mit Aetzkalk zerlegen, so kocht man das fein gemahlene Mineral mit Kalkmilch. Aus der Natriumaluminatlösung kann die Thonerde auch unter Bildung von Fluornatrium durch Kochen mit gepulvertem Kryolith geschieden werden:

$$Al^2O^6Na^6 + Al^2Fl^{12}Na^6 = 2Al^2O^3 + 12NaFl.$$

Setzt man zur Fluornatriumlösung Kalk, so fällt Fluorcalcium, während die Lauge auf Aetznatron verarbeitet werden kann.

(Hier seien, anknüpfend an die Gewinnung von Fluorcalcium aus Kryolith einige Worte über technisch verwendete Fluorverbindungen eingeschaltet. Für die Gewinnung der Fluorverbindungen kommen Flussspath, $CaFl^2$, und Kryolith in Betracht. Fluor findet sich ferner in natürlichen vorkommenden Phosphaten und in den Knochen, bei deren Aufschliessung mit Säuren sich die entweichende Flusssäure unangenehm bemerkbar macht.

Technisch verwendet werden Flusssäure, FlH, und Alkali-

fluoride, z. B. KFl.FlH, zum Aetzen und Mattieren des Glases. Wässerige Flusssäure erhält man durch Zersetzen von feinverteiltem Flussspath mittelst Schwefelsäure in Blei- oder Platingefässen; die Säure ist, da sie Glas angreift, in Blei oder Guttapercha- und Hartgummigefässen aufzubewahren. Reine und wasserfreie Flusssäure bes. für analytische Zwecke stellt man aus reinem Fluorwasserstoff-Fluorkalium durch Zersetzen mit Schwefelsäure in Platinretorten dar; in Platingefässen aufzubewahren. Die Alkalifluoride, die neutralen, sowohl als die sauern, ätzen Glas; sie werden durch Umsetzung der Flusssäure mit den Carbonaten oder Hydroxyden gewonnen. — Flussspath findet auch bei Hüttenprozessen als Flussmittel Verwendung, wie besprochen; auch die Beiziehung von Antimonfluorür und der Doppelsalze desselben als Beizmittel in der Färberei ist bereits (pag. 291) erwähnt. Die Verwendung des Kryoliths ist oben besprochen.)

Ultramarin. Allgemeines. Ultramarin, der jetzt künstlich hergestellte Farbstoff, findet sich in der Natur in mehreren blaugefärbten Mineralien, besonders dem Lasurstein, dann dem Nosean, Hauyn und Ittnerit. Es sind dies der Sodalithgruppe angehörende, zum Kaolin ($H^2Al^2Si^2O^8.H^2O$) und Nephelin ($Na^2Al^2Si^2O^8$) in Beziehung stehende Mineralien. Während im Sodalith mit Nephelin Chlornatrium verbunden ist, enthalten Nosean und Hauyn neben Nephelin Natriumsulfat, wobei Natrium durch Calcium (auch Kalium), Aluminium durch Eisen teilweise ersetzt sein kann. Ittnerit scheint das Zersetzungsprodukt eines Minerals der Sodalithgruppe zu sein. Im Lasurstein ist das Sulfat des Hauyns zum Teil durch Sulfid ersetzt; auch enthält er etwas Eisenoxyd statt Thonerde. Durch Säuren wird er unter Schwefelwasserstoffentwickelung entfärbt; das Natriumsulfid ist also für den blauen Farbstoff wesentlich. (Die Ursache der Färbung suchte man zuerst in einem Kupfergehalte des Lasursteins; *Marggraff* wies 1768 die Abwesenheit von Kupfer nach und schrieb die Färbung dem Eisengehalte zu, *Guyton de Morveau* dem Schwefeleisen.) — Aus dem Lasurstein, der am Baikalsee, in den Cordilleren von Chile, in der kleinen Bucharei, auch in Ungarn bei Ditor vorkommt, stellte man das Ultramarin, den „überseeischen“ Farbstoff, durch Zerkleinern und Schlämmen nach umständlichen Vorschriften her. Der Preis des Kilogramms betrug bis zu 300 Thaler.

Da man nun Bildung ähnlicher blauer Massen in Sodaöfen beobachtet hatte, schrieb die Société d'encouragement 1824 einen Preis von

20 000 frcs für Herstellung künstlichen Ultramarins aus, unter der Bedingung, dass der Preis pro Kilogramm 600 frcs nicht übersteigen dürfe. (Jetzt ist der Ultramarinpreis, der 1862 122 M. betrug auf 58 M. (1891) gesunken; 1888 betrug er nur 40 M.). *Guimet* in Toulouse erhielt 1828 den Preis für sein geheimgehaltenes Verfahren; *Gmelin* veröffentlichte dagegen sein schon länger erprobtes Verfahren gleichfalls 1828 in uneigennützigster Weise, um dieselbe Zeit auch *Köttig*, Chemiker der Meissener Porzellanmanufaktur, der dem Zufall seine Entdeckung verdankte. (*J. N. v. Fuchs* soll schon 1819 das Ultramarin dargestellt haben.) *Gmelin* verdampfte ein Gemenge von kiesels. Natrium mit Thonerde zur Trockene und glühte mit Soda und Schwefel. Seit 1829 fabriziert die Meissener Porzellanfabrik Ultramarin; 1834 errichtete *Leverkus* in Wermelskirchen bei Cöln die erste Fabrik, 1838 wurde von *Leykauf* und *Heine* die Nürnberger Fabrik (später *Zeltner*) errichtet. Dieser folgten weitere Fabriken in Deutschland, Frankreich, Belgien, Oesterreich und Nordamerika. Im Jahre 1872 bestanden in Deutschland 23 Fabriken mit einer jährlichen Produktion von 6579 Tonnen, in Frankreich 6 Fabriken mit 1156 Tonnen; Belgien produzierte in 1 Fabrik 450 Tonnen und Oesterreich in 2 Fabriken 400 Tonnen. Die Fabrikation stieg bis Ende der 70er Jahre, ist aber gegenwärtig infolge der Konkurrenz der Anilinfarben im Rückgange begriffen. 1890 vereinigten sich die meisten deutschen Fabriken deshalb zu einer Aktiengesellschaft „*Leverkus, Zeltner* und *Konsorten*“.

An Stelle des ursprünglichen *Gmelin*schen Satzes zur Ultramarindarstellung (kiesels. Natrium, Thonerde, Soda und Schwefel) verwendet man jetzt Sätze mit Kaolin, calcinierter Soda, Schwefel und Kohle oder Kolophonium (für Sodaultramarin) oder Kaolin, calciniertem Natriumsulfat und Kohle (für Sulfatultramarin) und gemischte Sätze (für zwischen diesen stehende Sorten), denen man unter Umständen noch Kieselsäure beifügt (für kieselreiches Ultramarin), z. B. für

	Kaolin	Soda	Sulfat	Kohle	Schwefel
Sodaultramarin	100	100	—	12	60
Sodasulfatultramarin	100	41	41	17	13
Sulfatultramarin	100	—	83—100	17	—.

Für kieselreiches Ultramarin setzt man dem Sodaultramarinsalz 5—10% des Kaolins an Kieselerde zu.

Dargestellt können werden, wie näher zu besprechen, 7 Hauptsorten:

1. Tiefblaues kieselarmes Ultramarin, dem natürlichen am ähnlichsten; 2. Hellblaues Ultramarin, grünstichig und von lebhaftem Glanz; 3. Kieselreiches Ultramarin, blau mit Violett- oder Rotstich;

4. Grünes Ultramarin; 5. Weisses Ultramarin; 6. Violettes Ultramarin; 7. Rotes Ultramarin. — Technisch wichtig sind nur die ersten vier Sorten, von diesen am wenigsten benutzt das grüne Ultramarin; das weisse U. ist die Muttersubstanz der übrigen (die „Ultramarinmutter"); die letzten 2 sind ohne technische Bedeutung.

Was nun die Zusammensetzung und Konstitution des eigentlichen Farbstoffes sei, darüber ist bis in die neueste Zeit viel spekuliert und gestritten worden. Man hat Schwefeleisen, Schwefeleisen - Schwefelnatrium, schwarzes Schwefelaluminium, schwarzen Schwefel, Thiosilikate etc. als färbendes Prinzip angeführt; andere, besonders *Breunlin* (1856) wiesen auf die Verwandtschaft zur Sodalith-Hauyngruppe hin; letzterer sprach aus, dass die Verbindung eines Natronnephelins mit Natriumpolysulfid für das Ultramarin das Wesentliche sei. Diese Ansicht wurde später von *Heumann* (1880) wieder aufgenommen und durch Versuche gestützt, und *Heumanns* Ansicht dürfte wohl die richtige sein. Er gibt dem reinen Ultramarinblau, wie es aus sandfreiem Kaolin, Natriumsulfat und Kohle oder Soda und Schwefel dargestellt und von den Fabrikanten als „reinblaues" Ultramarin bezeichnet wird, die Formel $2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S^2$, wonach es eine Verbindung zweier Nephelinmolekule mit einem Mol. Natriumbisulfid sei; dem Ultramarinweiss, das sich zuerst bildet, komme die Formel $2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S$ zu. Ultramarinweiss lässt sich aus Hauyn, $2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2SO^4$, durch Reduktion im Wasserstoffstrome erhalten. Führt man dieses möglichst reine Ultramarinweiss in Blau über (was im Betrieb durch die schweflige Säure und den Sauerstoff bewirkt wird), so erfolgt dies unter Austritt von Natrium:

$$2(2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S) — Na^2 = 2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S^2 + 2Na^2Al^2Si^2O^8$$

d. h. man erhält ein Gemenge von Blau mit Nephelin, das dem Fabrikblau an Güte nicht gleichkommt. Bei der Fabrikation erfolgt die Blaubildung eben wohl in folgender Weise. Es entsteht aus Kaolin und Natriumcarbonat, bez. Natriumsulfid (beim Sulfatverfahren) zunächst ein Natronnephelin, $Na^2Al^2Si^2O^8$; zwei Molekule hievon bilden mit Natriumsulfid Ultramarinweiss, $2Na^3Al^2Si^2O^8 . Na^2S$. Bei der Fabrikation des Blaus müssen nun für 100 Ultramarin z. B. 26 Soda und 45 Schwefel im Ueberschusse angewendet werden; das ungebundene Natrium wird später als Sulfat wieder ausgewaschen. Es enthält also die Glühmasse ungebundenes Natriumsulfid in grosser Menge. Aus diesem wird durch das aus Schwefel entstehende Schwefligsäuregas und den zutretenden Sauerstoff Schwefel in Freiheit gesetzt, der in statu nascendi auf das ebenfalls nascierende Ultramarin-

weiss (auch auf das aus dem zurückgebildeten Nephelin und Schwefelnatrium entstandene) einwirken wird:

$$2Na^2Al^2SiO^8 . Na^2S + S = 2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S^2.$$

Diese Ansicht von *Heumann* wird auch durch seine Untersuchungen über das hellgelbe Silberultramarin gestützt, das durch Einwirkung von Silbernitrat auf Blau entsteht. Die Entstehung des Ultramarins aus dem Thon und seine Beziehung zu den Mineralien der Hauyn-Sodalithgruppe lassen sich sonach aus folgender Zusammenstellung ersehen:

Kaolin:	$H^2Al^2Si^2O^8 . H^2O$;
Kaolin mit Soda geglüht (Nephelin):	$Na^2Al^2Si^2O^8$;
Hauyn (Nosean):	$2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2SO^4$;
Weisses Ultramarin:	$2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S$;
Blaues Ultramarin:	$2Na^2Al^2Si^2O^8 . Na^2S^2$;
Sodalith:	$3Na^2Al^2Si^2O^8 . NaCl$.

Die aus den Analysen, den Spaltungsverhältnissen und Bildungsweisen des reinblauen Ultramarins abgeleitete Formel wird niemals genau von dem Fabrikultramarin erreicht werden können, wenn es nicht gelingt, das Ultramarinblau durch Umkrystallisieren zu reinigen. Das Produkt wird weder aus absolut reinen Materialien hergestellt, noch ist die Möglichkeit geboten, den zersetzenden Einfluss der Luft und der Feuergase auszuschliessen; auch ist fertige Ultramarinbildung nicht zu erreichen u. s. w. Der Aluminium- und Siliciumgehalt wird also ein schwankender sein und höher, als der Formel entspricht. Durch die Einwirkung der Luft auf die Masse wird auch ein kleiner variabler Teil des an Nephelinsilicat gebundenen Disulfids zu Sulfat, Sulfit oder Thiosulfat oxydiert; diese lassen sich, als an das Silicat gebunden, nicht auswaschen. Die obige Formel gilt zunächst nur für das reine Blau, nicht aber für das etwa um die Hälfte an Schwefel reichere, gegen Säuren (resp. Alaun) widerstandsfähigere, kieselreiche rötliche Blau, das bei Zusatz von Kieselsäure zum Satze erzielt wird, auch nicht auf die gelben und roten Derivate. Ultramaringrün ist ein Zwischenprodukt.

Fabrikation. Bezüglich der Rohmaterialien für die Fabrikation sei erwähnt, dass verwendet wird: als Thon gewöhnlich Chinaclay, möglichst eisenfrei; Soda als 95grädige Leblancsoda; Sulfat, calciniert, möglichst eisenfrei; Schwefel als möglichst reiner Stangenschwefel; Kohle als weiche Holzkohle, seltener Steinkohle, auch Kolophonium und Teerasphalt; Kieselsäure als Quarz, Infusorienerde

und bei andern Betrieben abfallende sonstige feinverteilte Säure. Die Materialien sind sorgfältigst zu zerkleinern und zu mischen.

Das ursprünglich allein, jetzt nur noch wenig hergestellte Sulfatultramarin wird aus Sulfat, Kohle und Thon erhalten (s. o.); man erhält zunächst Grün, das entweder selbst als Farbe verwendet oder nach dem Zerkleinern und Auswaschen durch Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt blau gebrannt wird. *Büchner* zeigte zuerst, dass Blau (Sodaultramarin) mit Soda und Schwefel in einem Brande hergestellt werden könne; er lehrte auch die Darstellung des kieselreichen Ultramarins durch Zusatz von Kieselsäure zum Sodaultramarinsatz.

Das Brennen erfolgt in Tiegeln (z. B. von Grossalmerode) oder in Chamottemuffeln. In die Tiegel wird der Satz eingestampft, der Deckel auflutiert, und nun werden sie in Tiegelöfen eingesetzt. Das Tiegelultramarin ist gewöhnlich durch die ganze Masse hindurch gleichmässig blau. Die Muffeln, die allseitig von der Flamme umspielt werden, erhalten auch fest eingestampften Satz. Die Temperatur lässt man bis zu heller Rotglut steigen; Schmelzen oder Sintern ist zu verhüten. Nach dem tagelang dauernden Brennen lässt man langsam (viele Tage hindurch) abkühlen. Das Blaubrennen des Grüns, der bei der Sulfatmethode erforderliche zweite Brand, erfolgt in liegenden Cylindern oder Muffeln. (Beim Brennen des Ultramarins entsteht viel schweflige Säure, die zum guten Teile ohne Einwirkung auf die Glühmasse bleibt und in den Schornstein entweicht. Da sie zu verdünnt ist, bietet ihre Kondensation grosse Schwierigkeiten.)

Die fertigen Produkte werden sortiert, das Grün (eventuell zum Nachrösten) beseitigt. Die Auslaugung des beim Prozesse in grosser Menge gebildeten Natriumsulfates (nebst Sulfit und Thiosulfat) erfolgt durch Waschen mit weichem Wasser; der Rückstand wird auf Nassmühlen feinst gemahlen, dann wieder ausgewaschen und durch Schlämmen oder Centrifugieren nach dem Grade der Feinheit und der damit zusammenhängenden Farbennuance geschieden; schliesslich wird getrocknet, in Kugelmühlen gemahlen und gesiebt.

Ultramarinviolett wird durch Einwirkung von Chlor und Wasserdampf oder Salzsäure und Luft, von Salmiak oder Salmiak und Nitraten auf Blau erhalten; es wird dabei wohl Natrium abgespalten. Durch weitere Einwirkung von Salzsäure entsteht Ultramarinrot.

Eigenschaften; Verwendung. Ultramarinblau ist ein feines lasurblaues Pulver, reinblau oder mit grünlichem oder rötlichem

Stich (s. o.); es ist licht-, luft- und seifenbeständig, aber selbst gegen die schwächsten Säuren unbeständig, von denen es unter Schwefelwasserstoffabspaltung zersetzt wird. Das kieselreiche Ultramarin ist gegen eine Alaunlösung mehr oder weniger widerstandsfähig, während die kieselärmeren Sorten auch von dieser sauer reagierenden Lösung sofort zersetzt werden. Ersteres wird deshalb als säurefest, richtiger alaunfest bezeichnet.

Ultramarinblau findet Anwendung in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation, als Wasserfarbe beim Tünchen auf Kalk, dann zur Entfärbung gelbstichiger Produkte (Papier, Zucker; beruht auf Complementärwirkung), zum Bläuen der Wäsche etc.

KALK, MÖRTEL, CEMENT.

Aetzkalk. Von den technisch verwendeten Calciumverbindungen ist weitaus die wichtigste der Aetzkalk, der als solcher und als Calciumhydroxyd ausgedehnte Verwendung findet. Er wird erhalten durch Brennen des Carbonates, und stehen uns hier zur Verfügung für feinere Sorten Kalkspath (rhomboedrisch), Aragonit (rhombisch), Marmor, Kreide (auch Austernschalen), für geringere Sorten Kalkstein und Mergel.

Wird Calciumcarbonat bei Luftabschluss in geschlossenem Gefässe erhitzt, so verliert es seine Kohlensäure nicht und schmilzt als solches, kann aber die Kohlensäure entweichen, so entsteht Calciumoxyd. Es handelt sich sonach darum, die Kohlensäure fortwährend abzuführen, um die Zersetzung vollständig durchführen zu können. Erhitzt man nach Débray Kalkspath in einem mit Manometer versehenen und mit der Luftpumpe verbundenen Porzellangefäss, so findet bei 350° keine, bei 440° spurenweise Zersetzung statt. Bei 860° tritt reichliche Abspaltung von Kohlensäure ein. Wird diese entfernt, so geht die Zersetzung weiter; hat aber der Druck der Kohlensäure 8,5 cm Quecksilber erreicht, so hört die Zersetzung auf. Für 1040° ist dieser Druck = 52 cm. Man kann bei dieser Temperatur sowohl $CaCO^3$ in CaO und CO^2 spalten, als auch aus CO^2 und CaO $CaCO^3$ bilden. In ersterem Falle ist der Druck der Kohlensäure unter, im andern Falle über der angegebenen Dissociationsspannung zu halten. — Man begünstigt nach Gesagtem das Garbrennen des Kalkes durch lebhaften Luftstrom oder Zufuhr von Wasserdämpfen; frisch gebrochener noch feuchter Kalkstein lässt sich leichter brennen, als längere Zeit an der Luft getrockneter.

Das Brennen findet bei 8—900° statt. 1 kg $CaCO^3$ erfordert nach *Favre* und *Silbermann* 373,5 Cal.; es berechnen sich sonach unter der Annahme, dass der Kohlenstoff zu CO^2 verbrannt wird, sonach pro Kilogramm 8080 Cal. entwickelt, für 100 kg $CaCO^3$ zur Zersetzung 4,6 kg C. Bei Verbrennung zu CO (mit 2473 Cal. pro kg) würden sich 15,1 kg C berechnen. Zieht man noch die Wärme in Betracht, die mit den Zersetzungsgasen entweicht, so sind noch für die 100 kg $CaCO^3$ entsprechenden 44 kg CO^2, die z. B. mit einer Wärme von 300° entweichen, weiter erforderlich 300 . 44 . 0,22 = 2904 Cal. (0,22 = spez. Wärme der CO^2). Diese 2904 Cal. erfordern 0,36 kg C. Im Ringofen braucht man nach *Gruner* cca 7 kg reinen Kohlenstoff statt 5 (= 4,6 + 0,36), was 5/7 Nutzeffekt entsprechen würde. — Nach *Thomson* erfordert 1 kg $CaCO^3$ 425 Cal. zur Zerlegung.

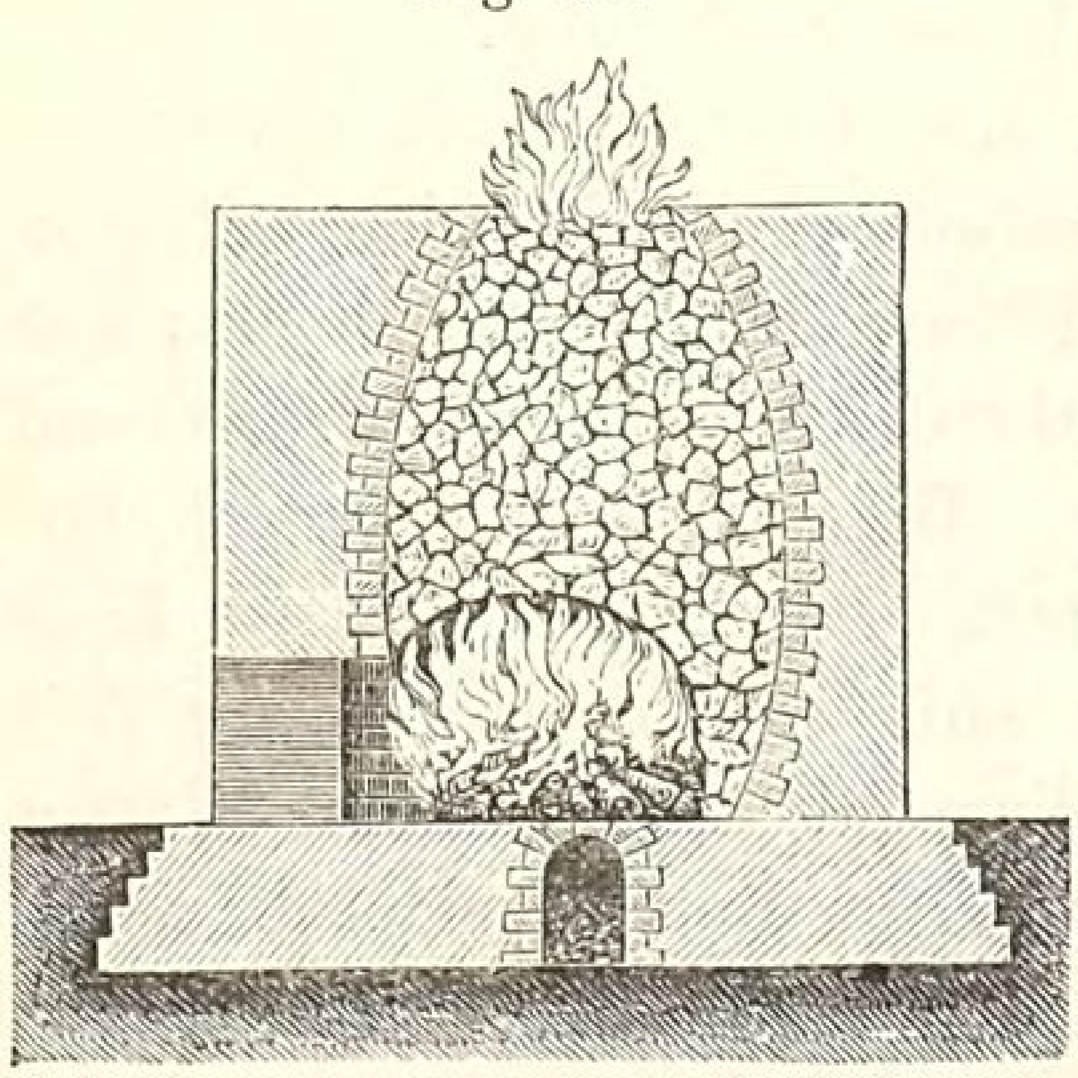
Aus reineren Rohmaterialien erhält man fetten Kalk (Weisskalk) mit nicht über 10% fremden Bestandteilen, der sich mit dem doppelten Volum Wasser gut löscht und einen fetten Brei liefert; aus unreineren Materialien magern Kalk (Graukalk), der sich langsam löscht und einen kurzen Brei liefert. Die Magerkeit beruht auf Magnesia- oder Kieselsäuregehalt. Der Brei von fettem Kalk wird unter Wasser nicht hart, an der Luft erst nach längerer Zeit fest. Bei magerem Kalk wird bei Magnesiagehalt der Brei unter Wasser nicht hart, dagegen bei Kieselsäuregehalt. Man unterscheidet letzteren als hydraulischen Kalk von dem Luftkalk, der wieder fett oder mager sein kann, aber als Brei an der Luft erhärtet. Beim Brennen magnesiahaltigen Kalksteins gibt $MgCO^3$ seine Kohlensäure ab. Kieselsäure dagegen wird durch den Kalk aufgeschlossen, es findet Silikatbildung statt. Solcher Kalk löscht sich schlecht, ist totgebrannt. Auch ungarer Kalk löscht sich nicht vollständig. — Beim Löschen des Kalkes findet Uebergang von Calciumoxyd in Hydroxyd unter bedeutender Wärmeentwicklung statt; 1 kg CaO entwickelt beim Uebergang in $Ca(OH^2)$ 277 Calorien. (Vgl. pag. 37.)

Kalköfen. Das Brennen des Kalkes findet statt in Meilern und Gruben, dann besonders in eigentlichen Kalköfen mit periodischem oder kontinuierlichem Betriebe. Hier haben wir zunächst liegende Kalköfen mit unterbrochenem Betriebe, z. B. den Casseler Ofen, die indessen hauptsächlich zum Ziegelbrennen verwendet werden; dann kommen stehende Kalköfen oder Schachtöfen mit periodischem oder kontinuierlichem Betriebe zur Anwendung. Bei den Schachtöfen mit periodischem (unterbrochenem) Betriebe (Schüttöfen) sind zu unterscheiden solche mit

kleiner Flamme, in denen Brennmaterial und Kalkstein in horizontalen Lagen geschichtet sind, von den Oefen mit grosser Flamme, z. B. den Harzer Oefen, in denen die Flamme des Brennmaterials den Kalkstein erhitzt. Sie sind ohne Rost für Holzfeuerung und mit Rost für Torf-, Braunkohlen- und Steinkohlenfeuer konstruiert. Bei den Schachtöfen mit kontinuierlichem (ununterbrochenem) Betriebe haben wir auch wieder solche mit kleiner Flamme und solche mit grosser Flamme für direkte Feuerung und für Gasfeuerung. Dann kommen in Betracht die später bei der Keramik zu besprechenden Ring-, Kanal- und Kammeröfen.

Näher besprochen und abgebildet seien der Harzer Kalkofen, der Rüdersdorfer Ofen; der Dietzsch'sche Etagenofen wird bei „Cement" besprochen werden. Der Harzer Ofen, Fig. 57 (*Feichtinger*, *Mörtelmaterialien*) ist ein Ofen mit grosser Flamme für periodischen Betrieb, und zwar hier ohne Rost für Holzfeuerung konstruiert. Diese Oefen sind gewöhnlich etwa 5 m hoch und haben einen inneren Ofenraum von ellipsoidischer Form und eine in der Vorderwand des Ofens befindliche verschliessbare Oeffnung, durch welche das Brennmaterial eingeführt wird. Soll der Ofen in Gang gesetzt werden, so wird aus Kalksteinen ein Gewölbe konstruiert, das als Feuerraum dient und mit der Oeffnung in der Vorderwand kommuniziert. Auf das Gewölbe werden dann durch die Gicht die übrigen Kalksteine eingesetzt, bis der Schacht gefüllt ist. Nach dem Einsetzen der Steine wird zunächst Reisig im Feuerraum verbrannt, um den Ofen vorzuwärmen und so dem Zerbersten der das Gewölbe bildenden Steine vorzubeugen; dann wird allmählich stärker gefeuert, bis die Steine gar geworden sind. Zu Beginn des Heizens verdichtet sich auf den Steinen das im Heizmaterial vorhandene und das daraus beim Verbrennen sich bildende Wasser; auch setzt sich Russ ab und es entweicht aus der Gicht erst dichter Nebel von Wasserdampf, dann dicker schwarzer Rauch (Schmauchfeuer). Steigt die Temperatur, so wird der Rauch mehr blau; der Russ auf den Steinen verbrennt, sie werden hellfarbig; die Flammen an der Gicht, anfangs dunkel und russend, werden immer heller und russfreier. Erscheint der Kalkstein, von der Gicht gesehen,

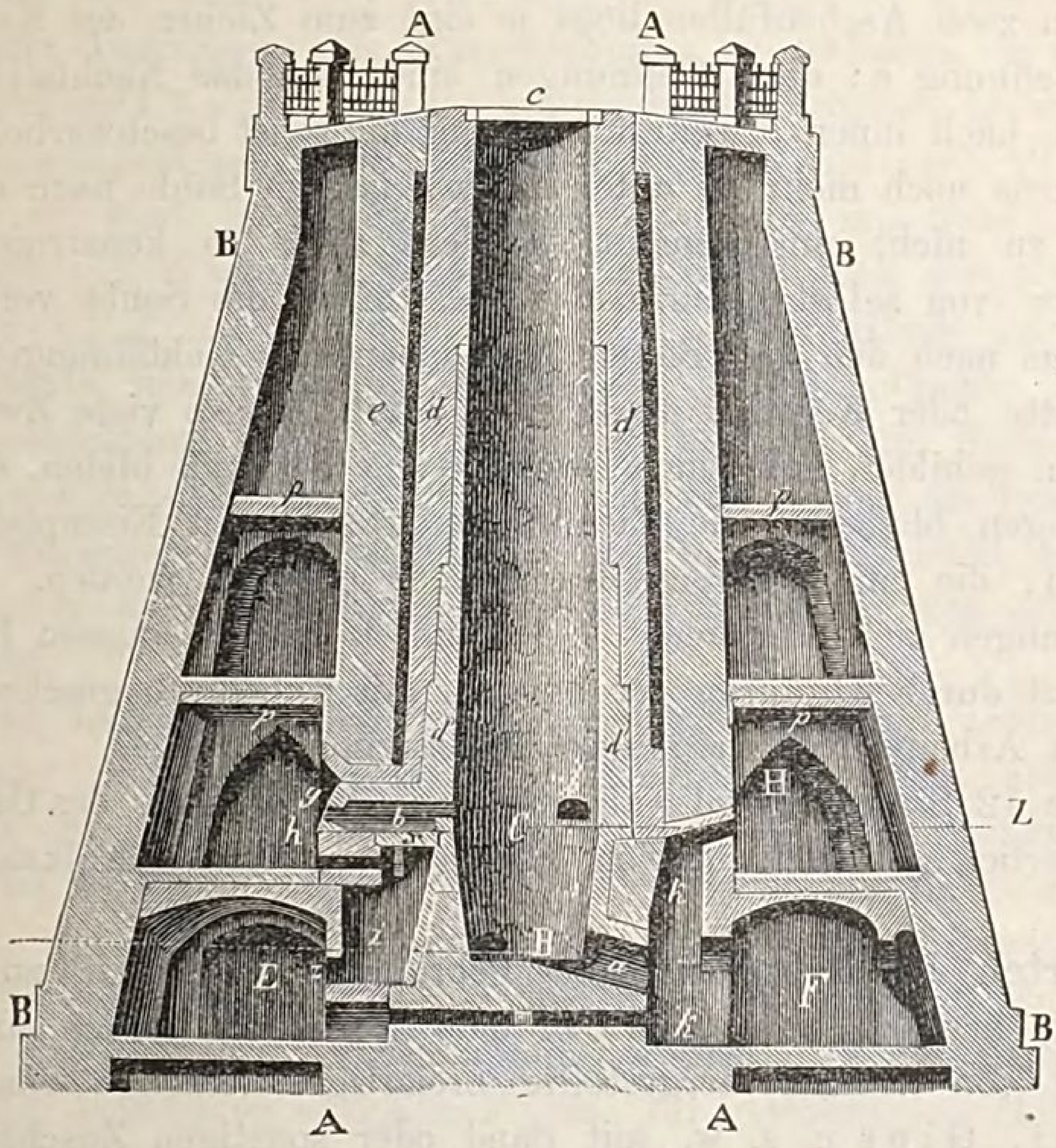
Fig. 57.



als weissglühende, anscheinend wollige, lockere Masse, so ist Gare eingetreten und man lässt abkühlen und entleert. Ein Brand dauert einschliesslich des Beschickens, Abkühlens und Entleerens etwa eine Woche; man rechnet auf 1 Vol. gebrannten Kalk 2—3 Vol. Buchenscheitholz.

Während bei den Oefen mit unterbrochenem Betriebe jedesmal frisch angeheizt werden muss, also viel Wärme verloren geht, braucht bei den Oefen mit kontinuierlichem Betriebe das Mauerwerk nur einmal geheizt zu werden, wird also bedeutend an Brennmaterial gespart.

Fig. 58.



Die Fig. 58 (*Feichtinger, Mörtelmaterialien*) zeigt den Rüdersdorfer Ofen. Den Hauptteil des Ofens bildet der runde Schacht C, etwa 14 m hoch; er ist innen z. T. mit feuerfesten Steinen d′ ausgemauert und von einer Rauhmauer ee umgeben, die von Schachtmauer dd einige Centimeter absteht und einen Zwischenraum lässt, der mit Asche angefüllt ist; es ist hiedurch der Schachtmauer Spielraum zur Ausdehnung gegeben, so dass die Rauhmauer nicht in Gefahr kommt, gesprengt zu werden. Der ganze Ofen ist von einem Mantel BB umgeben mit Gewölben p, von denen die unteren zum Aufbewahren des Brennmateriales und Kalkes, die oberen zum Aufenthalt der Arbeiter

dienen. Die Heizung erfolgt von drei symmetrisch um den Ofen liegenden Feuerungen b aus; diese bestehen aus horizontalen, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Kanälen, welche mit einem aus durchbrochenen Thonplatten bestehenden Rost versehen sind. Die Beschickung des Rostes erfolgt durch die Oeffnungen g, welche durch eiserne Thüren verschliessbar sind. Die Luft gelangt durch Kanal h zum Brennmaterial; die Asche sammelt sich im Aschenfalle i. Soll dieser entleert werden, so zieht man die eiserne Schlussplatte z weg und die Asche fällt in den Raum E, wo sie nach dem Erkalten herausgeholt wird. Zwischen zwei Aschenfällen liegt je eine zum Ziehen des Kalkes dienende Oeffnung a; diese Oeffnungen sind, um das Nachfallen zu erleichtern, nach innen erweitert, und um die sonst beschwerliche Arbeit des Ziehens noch mehr zu unterstützen, ist die Sohle nach den Oeffnungen zu nicht nur geneigt, sondern auch so konstruiert, dass die Steine von selbst nachrutschen: es bildet die Sohle vom Mittelpunkt aus nach den drei Seiten, an denen die Ziehöffnungen liegen, Einschnitte oder Kerben; diese sind durch ebenso viele Zwischenerhöhungen gebildet, auf denen, weil sie eine Schneide bilden, die Steine nicht liegen bleiben. Die Ziehöffnungen sind mit Eisenplatten verschlossen, die nur während des Ziehens geöffnet werden. Vor den Ziehöffnungen zieht senkrecht ein Kanal k in den äussern Raum H; er schützt durch Abführen der heissen, mit Kalkstaub geschwängerten Luft den Arbeiter vor zu grosser Belästigung.

Alle 12 Stunden wird Kalk gezogen; in der Mitte des Ofens wird kontinuierlich gefeuert und von der Gicht aus frischer Kalkstein nachgefüllt.

Mörtel. Die Hauptmenge des gebrannten Kalkes wird zur Mörtelbereitung benutzt. Als Mörtel oder Speise werden unter Anwendung von Wasser hergestellte breiartige Gemenge von Kalk, Cement, Gips u. s. w. mit Sand oder sonstigen Zuschlägen bezeichnet, die beim Mauern und Verputzen verwendet werden. Man unterscheidet — abgesehen von der Unterscheidung nach den gemischten Materialien als Kalk-, Cement-, Gipsmörtel — zwischen Luftmörtel, der nur an der Luft erhärtet, und Wassermörtel, der auch der Einwirkung des Wassers widersteht.

Luftmörtel. Der gewöhnliche Mörtel oder Luftmörtel ist ein Gemisch von Sand und Kalkbrei, der an der Luft erhärtet, unter Wasser aber nicht verwendet werden kann, weil dieses den Kalk löst. Die Beschaffenheit des Mörtels hängt, abgesehen von der innigen Durchmischung, ab von der Beschaffenheit der Materialien (Sand, Kalk,

Wasser) und vom richtigen Löschen des Kalkes. Es eignet sich am besten fetter Kalk und es soll beim Löschen ein speckiger Brei erzielt werden, was bei magerem Kalk kaum möglich ist. Am besten gibt man zu dem im Löschkasten befindlichen gebrannten Kalk zunächst etwa ein Drittel des erforderlichen Wassers zu und erst später, wenn Erhitzung eingetreten ist, den Rest. Wird zuviel Wasser auf einmal zugegeben, so kann der Kalk ersaufen, d. h. die Löschung kann durch die zu grosse Abkühlung sehr verzögert werden. Man rechnet auf 1 T. Kalk etwa 3 T. Wasser. Fängt der Kalk an unter Zischen und Ausstossen von Wasserdämpfen zu zerfallen, so wird das Gemisch mit der Löschkrücke kräftig durchgearbeitet, bis das Ganze eine flüssige Masse geworden ist. Magerer Kalk wird auch trocken gelöscht: er wird in Haufen aufgeschüttet und mit Sand bedeckt; dieser wird mit Wasser übergossen. Gut ist es auch den Kalk einzusumpfen, d. h. nach dem Löschen in einer Grube mit durchlässiger Sohle sich selbst zu überlassen. Nicht gelöschte Teilchen werden nachträglich sich löschen, und es versickert im Boden die im Kalkbrei sich findende Lösung von Alkalien und Salzen, die sonst später zu Auswitterungen Veranlassung geben könnten. Bedeckt man den eingesumpften Kalk mit einer Lage Sand, so hält er sich sehr lange unverändert.

An der Luft würde nun schon der reine Kalkbrei unter Abgabe von Wasser und Aufnahme von Kohlensäure erhärten, aber stark schwinden und Risse bekommen; deswegen und aus Sparsamkeitsrücksichten wird Sand zugesetzt. Verwendet wird Quarz-, Kalk-, Dolomitsand etc., der möglichst frei von erdigen Teilen und humusartigen Stoffen sein soll. Wichtig ist die Korngrösse des Sandes. Ganz grober Sand bildet zu grosse Zwischenräume; feiner Sand ist geeignet für Mörtel zum Auskleiden schmaler Fugen; für gewöhnliches Mauerwerk, zum Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den rauhen Steinen, verwendet man Gemenge von grob- und feinkörnigem Sand. Man mischt gewöhnlich und am richtigsten den Sand nach vollkommener Löschung des Kalkes zu. Zu inniger Durchmischung werden im Grossbetriebe vielfach eigene Mischmaschinen, die sog. Mörtelmaschinen, verwendet.

Mörtel wird an der Luft allmählich steinhart und wächst mit den Steinlagen, zwischen die er eingestrichen ist, völlig zusammen. Dieses Steinhartwerden des Mörtels verläuft in zwei Phasen. Wir haben zunächst mehr physikalische Vorgänge: es erstarrt der Mörtel durch Austrocknen (Anziehen, Abbinden) zu einer festen aber noch zerreiblichen Masse, in welcher die Kalkhydratteilchen an aneinander, am

Sande uud an den Steinen haften. Dann folgt als chemischer Vorgang die eigentliche Erhärtung, die auf Anziehung von Kohlensäure aus der Luft, also auf Umwandlung des Kalkhydrates in festes steinhartes Calicumcarbonat beruht. Dadurch werden die einander nahe gerückten Teilchen zu einem Ganzen verkittet. Dieser Prozess geht nur sehr allmählich vor sich, bei sehr dicken Mauern erst im Laufe von Jahrhunderten. Die irrtümliche Annahme, dass die Alten bessern Mörtel hergestellt hätten als wir, beruht einfach auf der Thatsache, dass die alten Bauwerke im Laufe der Jahrhunderte eben durch vollständige Ueberführung des Kalkhydrates in Calciumcarbonat besser zusammengewachsen sind.

An den Aussenflächen der rauhen und der verputzten Mauern bilden sich häufig Auswitterungen. Es entsteht zuweilen in Folge der Anwesenheit organischer, stickstoffhaltiger Stoffe (Urin etc.) Mauersalpeter (Nitrate); meistens liegt aber Auswitterung von Sulfalten (Natrium-, auch Calcium- und Magnesiumsulfat) vor. Es kann Gyps und Bittersalz vorkommen als Begleiter der Thone, aus denen die Steine gebrannt wurden; dann kann auch die Verwendung schwefelhaltigen Brennmaterials, sowie die Gegenwart von Eisenkies in den Thonen die Ursache solcher Sulfatauswitterungen an den Steinen sein. Schliesslich kann auch die Verwendung kochsalzhaltigen Wassers zum Löschen des Kalkes und Anmachen des Mörtels die spätere Auswitterung von Natriumcarbonat unter gleichzeitiger Bildung von Chlorcalcium veranlassen; das zerfliessliche Chlorcalcium verursacht dann auch Feuchtsein der Wände.

Wassermörtel; hydraulischer oder Cementmörtel. Als Cemente bezeichnete man ursprünglich die Zuschläge zu gewöhnlichem Kalkmörtel, die diesem die Eigenschaft verliehen unter Wasser zu erhärten, z. B. Puzzolanerde und Trass. Später bezeichnet man mit diesem Namen alle unter Wasser erhärtenden Mörtel. Von diesen werden jetzt vier Classen unterschieden:

a) Puzzolane, hydraulische Zuschläge, die für sich allein keinen Mörtel liefern, aber mit Fettkalk einen hydraulischen Mörtel geben, der langsam erhärtet, aber sehr fest wird.

b) Hydraulische Kalke: Gesteine, die nach dem Brennen sich beim Befeuchten mit Wasser zu pulverförmigem Hydrat oder Kalkbrei unter starker Wärmeentwicklung löschen; sind magere Kalke, die allmählich unter Wasser erhärten.

c) Romancement, Cementkalk, hydraulischer Cement: zerfällt nach dem Besprengen mit Wasser nicht, wird deshalb

in gemahlenem Zustande angewendet und erhärtet unter Wasser in kurzer Zeit.

d) Portlandcement: Thonmergel und Gemische von Thon und Kalk, die bis zur Sinterung gebrannt sind; schwerer und dichter als Romancemente (sp. G. über 3,0), mit Wasser steinhart werdend.

I. **Puzzolane, hydrauliche Zuschläge.** Diese Stoffe, die dem Kalke die Eigenschaft verleihen unter Wasser zu erhärten, sind teils Natur-, teils Kunstprodukte. Von natürlich vorkommenden hydraulischen Zuschlägen sind zu erwähnen: Puzzolanerde: vulkanisches Tuffgestein von körniger, etwas poröser Struktur, schon von den alten Römern bei Wasserbauten verwendet, besonders in der Nähe von Neapel (Puzzuoli etc.) in grosser Menge gewonnen; Trass: vulkanisches Tuffgestein, besonders des Nette- und Brohlthales, auch in der Eifel und bei Nördlingen im Ries gewonnen; Santorinerde: von der Insel Santorin stammendes vulkanisches Tuffgestein. Die Zusammensetzung dieser natürlichen Puzzolane sei durch die folgenden Analysen erläutert:

<table>
<tr><th></th><th></th><th>I.</th><th>II.</th><th>III.</th></tr>
<tr><td rowspan="8">In HCl löslich</td><td>SiO^2</td><td>19,5</td><td>11,5</td><td>Spur</td></tr>
<tr><td>Al^2O^3</td><td>9,7</td><td>17,7</td><td>1,4</td></tr>
<tr><td>Fe^2O^3</td><td>6,3</td><td>11,8</td><td>1,4</td></tr>
<tr><td>CaO</td><td>8,0</td><td>3,1</td><td>0,4</td></tr>
<tr><td>MgO</td><td>0,9</td><td>2,1</td><td>0,2</td></tr>
<tr><td>K^2O</td><td rowspan="2">2,6</td><td>0,3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Na^2O</td><td>2,4</td><td>—</td></tr>
<tr><td>H^2O</td><td>10,2</td><td>7,6</td><td>4,1</td></tr>
<tr><td rowspan="7">In HCl unlöslich</td><td>SiO^2</td><td>32,7</td><td>37,4</td><td>66,4</td></tr>
<tr><td>Al^2O^3</td><td>8,1</td><td>1,2</td><td>12,4</td></tr>
<tr><td>Fe^2O^3</td><td>—</td><td>0,6</td><td>2,9</td></tr>
<tr><td>CaO</td><td>1,2</td><td>2,2</td><td>2,6</td></tr>
<tr><td>MgO</td><td>—</td><td>0,3</td><td>1,1</td></tr>
<tr><td>K^2O</td><td>—</td><td>0,1</td><td>2,8</td></tr>
<tr><td>Na^2O</td><td>—</td><td>1,1</td><td>4,2</td></tr>
</table>

I. Italienischer Puzzolan (*Rivot*); II. Trass aus dem Brohlthal (*Elsner*); III. Santorinerde (*Feuchtinger*). Die Santorinerde enthält noch als in Wasser löslich 0,05 Gyps und Spuren Chlornatrium. — Die Puzzolane verdanken ihre Eigenschaft dem Gehalte an durch Salzsäure zerlegbaren Silikaten; sie liefern mit Kalkpulver oder Fettkalk unter Wasser erhärtende Mörtel.

Zu den künstlichen Puzzolanen gehören: Wasserglas, Hochofenschlacke, gebrannter Thon, Ziegelmehl, Steinkohlenasche u. s. w. die alle die Kieselsäure in löslicher Form oder mit wenig Basen zu sauren Silikaten verbunden enthalten; ihre Verwendung ist in der Praxis ohne grosse Bedeutung.

II. **Hydraulische Kalke und Romancemente.** Der Erste, der hydraulische Kalke verwendete, war *Smeaton*, der 1756 den Leuchtturm von Eddystone unter Benutzung des Kalkes der bei Aberthaw (Süd-Wales) brechenden Kalksteine erbaute, und der erkannte, dass die beim Auflösen des Gesteines in Säuren ungelöst bleibenden Massen (Thon und Sand) die Bildung des hydraulischen Kalkes bedingten. Dann stellte (1796) *Parker* Wassermörtel her durch Brennen der Kalknieren aus dem London clay, der über der Kreide bei London liegenden Thonschicht; diese Mörtel erhielten den Namen englischer oder römischer Cement, roman cement. Die Kalknieren, die dort noch heute verwendet werden, enthalten neben Calciumcarbonat 23—26% Thon. Aehnliche Nieren finden sich in Bayern bei Altdorf und Culmbach, auf Rügen bei Arkona etc. *v. Fuchs* stellte dann die Anschauungen fest, auf Grund deren jetzt thonhaltige Kalksteine (Mergel) auf Wassermörtel verarbeitet werden.

Die Mergel sind Gemenge von Calciumcarbonat mit Kieselsäure oder Thonerdesilikaten; der in Salzsäure unlösliche Teil ist der „Thon", der freilich oft vorwiegend aus Kieselsäure besteht. Diejenigen Mergel, welche 20—25 % Thon enthalten, liefern durchschnittlich die besten hydraulischen Kalke; doch ist auch die Zusammensetzung des Thones und der Grad des Brennens von Einfluss. Mergel mit vorwiegend freier Kieselsäure liefern nur mittelmässige Produkte; die Thone für bessere Produkte enthalten hauptsächlich Silicate von Al^2O^3, Fe^2O^3, FeO, K^2O und Na^2O. Es wird ein Mergel um so besseres Produkt liefern, je mehr dessen Thon — richtiges Verhältnis vorausgesetzt — aus Silicaten besteht und je weniger grober Sand eingelagert ist. Je dichter und fester das Material, desto dichter und fester auch das Produkt nach dem Brennen und Erhärten unter Wasser.

Ausser dem Mergel werden auch jurassische Kalke, Kalke aus Lias und Keuper etc. verwendet. Gebrannt werden diese Mergel und Kalke in kontinuierlichen Schachtöfen, in denen die Steine mit Steinkohlen oder Koks geschichtet werden; die Steine werden etwa auf Faustgrösse zerkleinert. Nach dem Brennen werden die zu schwach gebrannten und die verglasten Steine ausgelesen. Die Aenderungen, die beim Brennen vor sich gehen, zeigt eine Analyse *Feichtinger's* über einen bayrischen Mergel und den daraus erhaltenen hydraulischen Kalk.

I. Mergel.

In HCl löslich	$CaCO^3$	55,9
	$MgCO^3$	0,6
	$MnCO^3$	Spuren
	Fe^2O^3	5,0
	Al^2O^3	1,2
	$CaSO^4$	0,7
	H^2O	1,0
In HCl unlöslich	CaO	0,7
	Fe^2O^3	2,0
	Al^2O^3	2,6
	SiO^2	29,2
	K^2O	0,3
	Na^2O	0,5

II. Hydraul. Kalk.

In HCl löslich	CaO	45,0
	MgO	1,5
	Mn^2O^3	Spur
	Fe^2O^3	5,8
	Al^2O^3	6,4
	CO^2	3,5
	SO^3	1,2
	K^2O	0,4
	Na^2O	0,6
In HCl unlöslich	Fe^2O^3	0,4
	Al^2O^3	0,7
	SiO^2	32,6
	H^2O	0,7

(Im hydr. Kalk war der grösste Teil der Kieselsäure in Salzsäure löslich; es wurde aber die ganze Kieselsäure zusammen bestimmt.)

Beim Brennen geht zuerst das Calciumcarbonat in Aetzkalk über, der dann aufschliessend auf die Silikate einwirkt, d. h. sie in durch Säuren zersetzbare kalkhaltige Silikate überführt. Da nun das Erhärten unter Wasser hauptsächlich auf Bildung stark basischer Kalksilikate beruht, die beim Brennen gebildeten Silicate also noch Kalk zur Bindung vorfinden müssen, darf der Thon nur eben aufgeschlossen und muss noch freier Kalk in beträchtlicher Menge vorhanden sein. — Die gebrannten Steine zerfallen z. T. in Wasser zu Brei, wenn sie sich auch langsamer löschen, als gewöhnlicher Kalk, z. T. zerfallen sie nicht mehr. Ersteres sind die eigentlichen hydraulischen Kalke, letzteres die Romancemente, die in Pulverform in den Handel kommen. (Bei den ersteren sind die thonigen Beimischungen ungleichmässig zwischen den thonarmen Kalkarten eingelagert.) Die Farbe der hydraulischen Kalke und der Romancemente geht von hell- bis dunkelgelb, auch ins Rotbraune; sie haben geringeres Gewicht als die Portlandcemente, etwa 2,5— 3,0; sie erwärmen sich mit Wasser stärker als die Portlandcemente und nehmen begieriger Kohlensäure und Wasser aus der Luft auf. Unter Wasser erhärten sie in der Regel geschwinder; die Festigkeit nach dem Erhärten ist sehr wechselnd.

III. **Portlandcement.** Nachdem *Smeaton* (s. o.) nachgewiesen hatte, dass aus thonhaltigen Kalksteinen hydraulische Kalke erhalten werden, versuchte man aus Gemengen von kohlens. Kalk und Thon durch Brennen solche herzustellen, was endlich in befriedigender Weise *Aspdin* (1824) gelang durch Wahl der richtigen Mischungsverhältnisse und Anwendung der richtigen Temperatur. Dieses Produkt nannte er Portlandcement, weil das unter Wasser erhärtete Produkt dem

in England häufig angewendeten Portlandstone ähnlich war. Während bis Mitte des Jahrhunderts England allein Portlandcement herstellte, stellte 1850 *Gieron* in Stettin zuerst Portlandcement her; ihm folgte 1852 die Fabrik von *Bleibtreu* bei Stettin; im Jahre 1891 umfasste der Verein deutscher Portlandcementfabrikanten 78 Fabriken, so dass zur Zeit Deutschland bezüglich der Produktionsgrösse und besonders bezüglich der Güte des Fabrikates mit an der Spitze steht. Deutschland liefert jetzt jährlich cca. 9 Mill. Fass à 180 kg.

Unter Portlandcement ist nach der Definition genannten Vereins zu verstehen „ein Produkt entstanden durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialen als wesentlichsten Bestandteilen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit". Die Materialien werden zerkleinert und gemischt, aus der Masse Ziegel geformt und diese gebrannt. Die gesinterten Klinker werden dann gebrochen und zerkleinert.

1. **Rohmaterialien.** Bezüglich der Rohmaterialien Kalk und Thon sei bemerkt: Als Kalke werden verwendet Mergelerde, Kreide und tuffartige Süsswasserkalke, seltener dichte Kalke oder Mergel, deren Zerkleinerung zuviel kosten würde. Je reicher an kohlens. Kalk und je leichter zu zerkleinern, desto geeigneter ist im Allgemeinen ein Kalkgestein. Eventueller Thongehalt ist bei Berechnung des Mischungsverhältnisses zu berücksichtigen; Sand, Feuerstein etc. sind durch Schlämmen zu entfernen. Bezüglich der Schädlichkeit eines Magnesiagehaltes sind die Ansichten noch nicht genügend geklärt; doch scheint die Furcht vor der Magnesia mindestens übertrieben zu werden. — Als Thon verwendet man kieselreiche Thone mit 60—70 % SiO^2; es seien hier nach *Michaelis* und *Feichtinger* Analysen einiger bei der Fabrikation erprobter Thone gegeben.

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO^2	60,06	59,25	60,00	62,48	68,45
Al^2O^3	17,79	23,12	22,22	20,00	11,64
Fe^2O^3	7,08	8,53	8,99	7,33	14,80
CaO	9,92	—	4,18	6,30	0,75
MgO	1,89	2,80	1,60	1,16	—
K^2O	2,50	1,87	1,49	1,74	1,90
Na^2O	0,73	1,60	0,72	0,37	2,10
Gips	0,60	2,73	0,89	0,60	—

(1, Thon aus der Provinz Sachsen; 2, aus Vorpommern; 3, vom Oberharz; 4, aus der Mark Brandenburg; 5, Medway-Thon. 1—4 *Michaelis*, 5, *Feichtinger*. Die Analysen sind auf wasser- und kohlensäurefreies Material berechnet.)

Der Thon soll gleichartig und genügend plastisch sein und nicht

zu viel Sand enthalten. Durch Eisenoxyd und Alkalien wird die Schmelzbarkeit erhöht, auch wird zuweilen etwas kalcinierte Soda zugegeben. — Zuweilen wird auch statt eines Gemenges von Thon und Kalkstein natürlich vorkommender Mergel benutzt, z. B. in Perlmoos bei Kufstein etc. Der Mergel von Perlmoos hat nach *Feichtinger* folgende Zusammensetzung:

In HCl löslich:	$CaCO^3$	70,64	
	$MgCO^3$	1,02	
	Fe^2O^3	2,58	
	Al^2O^3	2,86	
	Gips	0,34	
	Wasser u. organ. Substanz	0,79	= 78,23
In HCl unlöslich:	SiO^2	15,92	
	Al^2O^3	3,08	
	Fe^2O^3	1,40	
	K^2O	0,55	
	Na^2O	0,82	= 21,77.

2. **Mischung der Rohmaterialien.** Die Materialen sind vor dem Brennen zu zerkleinern und zu mischen. Dies geschieht je nach der Beschaffenheit derselben nach dem trockenen, halbnassen oder nassen Verfahren. Beim trockenen Verfahren werden die Rohmaterialien und zwar am besten jedes für sich (eventuell nach vorherigem Trocknen) in ein feines, trocknes Pulver verwandelt und dann unter Zufügung der zur Erzielung eines leicht zu bearbeitenden Teiges erforderlichen Wassermenge gemischt. Das Zerkleinern erfolgt mittelst Brechmaschinen, Quetschwalzen, Koller- oder Mahlgängen; das Pulver wird gesiebt, in den erforderlichen Mengen abgewogen und gemischt. Die Mischung kommt dann in Sümpfe, wo sie mit so viel Wasser benetzt wird, dass ein steifer Teig entsteht; von hier gelangt sie nach den Thonschneidemaschinen, in denen sie in eine gleichmässige Masse verwandelt wird. — Dem halbnassen Verfahren werden Kalke mit Einschlüssen von Sand und Steinen unterworfen, deren Entfernung durch Schlämmprozesse bewirkt wird. Dem Kalkbrei, dessen Wassergehalt bekannt sein muss, wird dann die erforderliche Thonmenge trocken zugefügt. — Beim nassen Verfahren wird sowohl der Kalk als der Thon durch Schlämmen fein zerteilt und dann gemischt.

Die Materialien müssen zur Erzielung eines guten Cementes in ganz bestimmten, ziemlich eng begrenzten Verhältnissen gemischt werden. *Michaelis* hat gezeigt, dass im gebrannten Portlandcement auf 80 Aeq. Kieselsäure 210—220 Aeq. Kalk und 15—25 Aeq. Thonerde und Eisenoxyd enthalten sind; stellt man die Kieselsäure und die Sesquioxyde

(als Säuren) dem Kalke gegenüber, so hat man 100 (SiO^2, R^2O^3): 200 CaO bis 100 (SiO^2, R^2O^3) : 240 CaO. Der Formel 100 (SiO^2, R^2O^3) : 220 CaO entspricht die Zusammensetzung

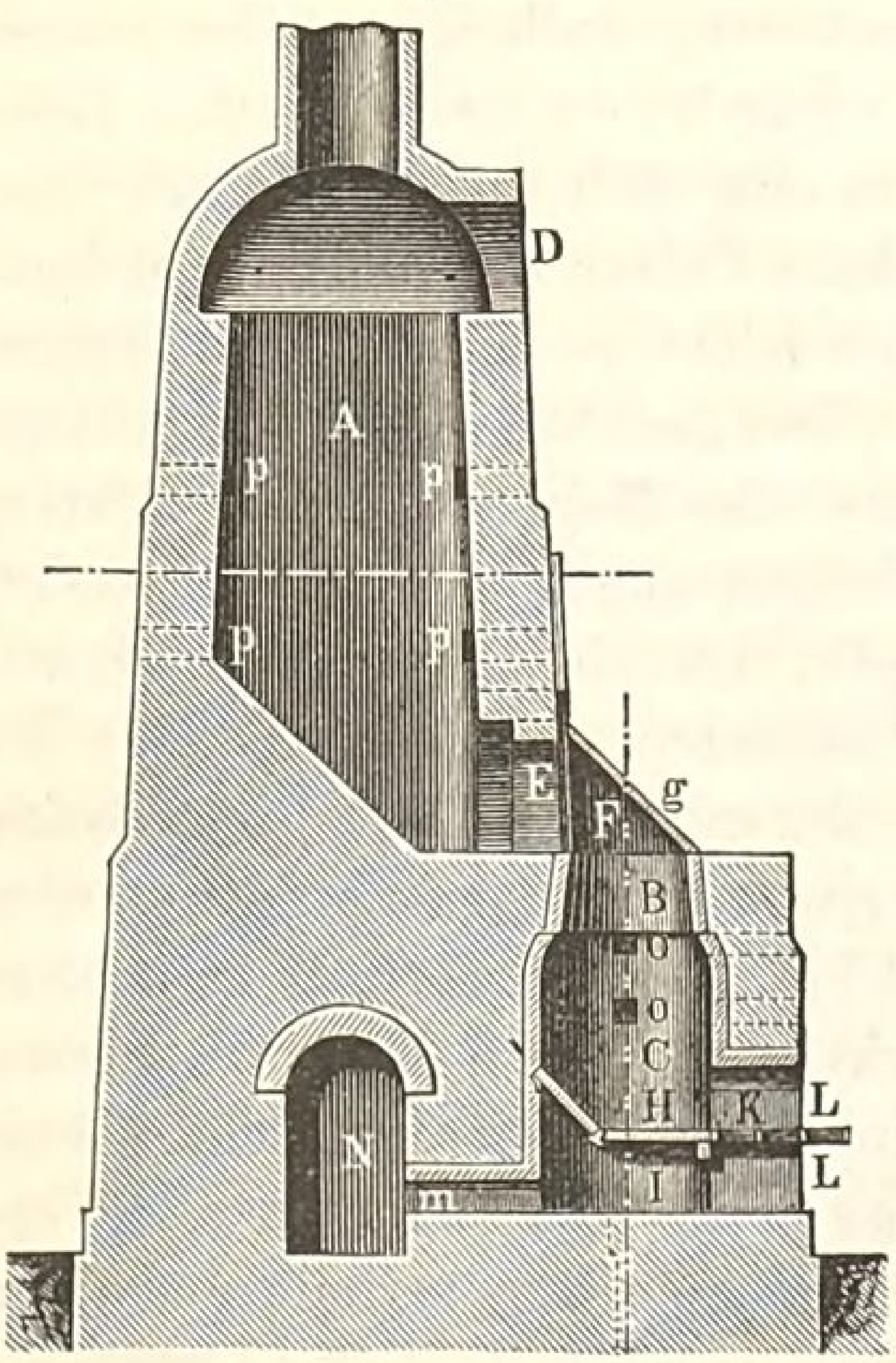
CaO . . 60,12	Al^2O^3 . . 6,59
SiO^2 . . 24,46	Fe^2O^3 . . 2,92

K^2O, Na^2O . . . Rest.

Die Mischung von Thon und Kalk muss streichrecht sein, d. h. sich leicht zu Ziegeln formen lassen, was durch Handarbeit oder maschinell geschieht. In letzterem Falle wird die Masse aus dem Mundstück des Mischapparates als Strang hervorgetrieben und durch mit Drähten bespannte Bügel in Ziegel zerschnitten. Die Ziegel werden durch Lagern im Freien oder in Trockenschuppen oder auch mittelst künstlicher Wärme getrocknet.

3. **Brennen und Zerkleinern des Cementes.** Das Brennen geschieht noch vielfach in periodischem Betriebe in Schachtöfen, in denen die Cementsteine mit dem Brennmateriale in wechselnden Schichten eingesetzt werden. Dies Verfahren ist unökonomisch, da der Ofen völlig erkalten muss, ehe er neu beschickt werden kann. Man brennt deshalb jetzt vielfach in kontinuierlichem Betrieb und da finden die später zu besprechenden Ringöfen und die *Dietzsch*'schen Etagenöfen Verwendung. Ein Etagenofen ist in Fig. 59 (*Feichtinger*, *Mörtelmaterialien*) abgebildet.

Fig. 59.



Der Ofen besteht aus drei Abteilungen: A Vormärmer, B Schmelzofen und C Abkühlungsraum. Der Vormärmer hat oben eine Oeffnung zum Einsetzen der rohen Masse, unten einen Schieber E zum zeitweisen Abschliessen des Raumes. Der Schmelzofen steht durch den Hals F mit dem Vorwärmer in Verbindung; der Hals kann durch die feuerfeste Thüre g nach aussen geschlossen werden. Der Abkühlungsraum schliesst unten mit einem Roste H ab, durch den die Verbrennungsluft eintritt. Der gebrannte Cement wird durch die Oeffnung K, durch Thüre L verschliessbar, gezogen. Der freie Raum I, auch durch eine Thüre L zu

verschliessen, steht durch m mit Kanal N in Verbindung, durch welchen Luft in den Ofen gepresst werden kann.

Der Schmelzraum B dient zur Frittung der Masse; da diese hier weich ist und zu Klumpen, sowie mit den Ofenwänden zusammenbackt, liegt er nach oben frei und ist für Brechwerkzeuge zugänglich, während er sich nach unten erweitert. Die rohe Masse kommt in den Vorwärmer; im Schmelzraum befinden sich schichtweise Masse und Kohle oder Koks im Brand. Die abziehenden Gase wärmen die Masse vor und kalcinieren sie. Ist der Satz des Schmelzraums durchgebrannt, so wird im Abkühlungsraum Cement gezogen; dann wird g geöffnet und E geschlossen. Sinkt die Masse nicht von selbst in den Abkühlungsraum, so wird nachgeholfen. Dann wird E geöffnet und der Schmelzraum wieder gefüllt. Die Oeffnungen o, die während des Brandes geschlossen sind, dienen dazu, im Notfalle den Cement lockern zu können; analoge Oeffnungen p finden sich am Vorwärmer.

Die Temperatur, die bis zu heller Weissgut (etwa 2000 °) steigen muss, beurteilt man nach *Michaelis* am besten nach den im Feuer eintretenden Farbenänderungen. Bei dunkler Rotglut wird der kohlens. Kalk ätzend und wirkt aufschliessend auf den Thon. Bei lebhafter, etwa eine Stunde anhaltender Rotglut wird der Thon (mit Ausnahme gröberer Quarzteile) völlig aufgeschlossen sein; die Masse hat hellgelbbraune Farbe und erhitzt sich in diesem Zustande stark mit Wasser, zeigt aber nur geringes Erhärtungsvermögen. Bei steigender Temperatur wird unter Bindung des Kalkes mit dem Silikat die Masse immer dunkler braun; die Beständigkeit an der Luft und die Erhärtungsfähigkeit wächst, die Erhitzung bei Wasserzusatz nimmt ab. Mit Weissglut wird die Masse grau mit Stich ins Grüne (von Eisenoxydkalk herrührend); der Stich nimmt mit der Temperatur an Intensität zu. Die Güte und Erhärtungsfähigkeit nimmt bis jetzt zu; die Härte und Widerstandsfähigkeit des angemachten Cementes steht mit der Dichtigkeit der gebrannten Masse in Proportion. Nimmt die Intensität des Feuers noch zu, so tritt blaugraue Färbung auf, durch Bildung von Eisenoxydulsilikat bedingt, und dann wird der Cement schon untauglich. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur wird die Masse immer dichter; alles Eisenoxyd verschwindet und es geht in Oxydul über. Zuletzt tritt völlige Schmelzung unter Bildung obsidianartiger, durch Eisenoxydulsilicat grünschwarz gefärbter Massen ein.

Die bis zur Sinterung gebrannten Cementklinker müssen aufs Vollkommenste zerkleinert und in feinstes Mehl übergeführt werden. Dies geschieht durch Vorzerkleinern mittelst Steinbrechern und Walz-

werken und Feinmahlen auf Mahl- oder Kollergängen. Der Cement wird schliesslich in Tonnen von 180 kg Brutto- und 170 kg Nettogewicht oder in Säcke von 70 kg Nettogewicht verpackt. Bei längerem Lagern erleidet der Cement Veränderungen: bei trockener Aufbewahrung wird die Bindezeit verlängert und die Bindekraft erhöht; das Lagern an feuchter Luft ist schädlich.

4. **Eigenschaften des Portlandcementes.** Der gemahlene Portlandcement ist hell- bis dunkelgrau, ins Blaue oder Grüne ziehend; das spec. Gew. ist bei normalem Brande im Durchschnitt 3,2. Bezüglich der Zusammensetzung ist nach *Michaelis* zu erwähnen, dass freier Aetzkalk nicht vorhanden ist, sondern dass im Wesentlichen Calciumaluminat (neben Eisenoxydkalk) und Calicumsilikat vorliegt. Diese Bestandteile sind bei niederer Temperatur wenig beständig und zerfallen schon beim Anmachen mit Wasser. Das stark basische Aluminat gibt Kalk ab und dieser wird von Silikat aufgenommen bis ein Kalksilikat $5\,CaO\,.\,3\,SiO^2$ und ein Aluminat $3\,CaO\,.\,Al^2O^3$ entstanden sind. Erst dann bleibt Kalk frei; das zugesetzte Wasser wird erst vom Silikat und Aluminat und dann erst von Calciumoxyd gebunden. Im mit Wasser angerührten und erhärteten Cement finden sich $5\,CaO\,.\,3\,SiO^2\,.\,5H^2O$; $3\,CaO\,.\,Al^2O^3\,(Fe^2O^3)\,.\,3\,H^2O$ und $Ca(OH)^2$.

Die Zusammensetzung des Cementes selbst sei durch folgende Analysen von *Michaelis* veranschaulicht.

	Englischer Cement.	Deutsche Cemente.	
CaO	59,06	62,81	60,33
MgO	0,82	1,14	0,23
SiO^2	24,07	23,22	25,96
Al^2O^3	6,92	5,27	7,04
Fe^2O^3	3,41	2,00	2,46
K^2O	0,73	} 1,27	0,94
Na^2O	0,87		0,30
Gips	2,85	1,30	1,52
Thon, Sand	1,47	2,54	1,04.

Ausser Gyps enthalten die Cemente auch Reduktions- und Umsetzungsprodukte desselben (auch FeS). Auch Kohlensäure bleibt oft etwas beim Brennen zurück.

Mit Wasser zu dickem Brei angerührt „bindet“ er je nach der Zusammensetzung und der Brenntemperatur mehr oder weniger rasch „ab“ („zieht an“) und erhärtet allmählich (nach Wochen und Monaten) zu Stein. Man unterscheidet zwischen langsam und schnell bindendem Portlandcement. Unter „langsam bindend“ versteht man solchen, der in reinem Zustande in ½ Stunde oder noch längerer Zeit abbindet; schnell bindender Cement bindet in kürzerer Zeit, oft schon

nach 5—10 Minuten ab. Guter Cement soll mit Wasser angemacht steinfest werden, sowohl an der Luft als unter Wasser beständig sein, sein Volum nicht ändern, am Steine festhaften und hohen Sandzusatz vertragen. Cement bindet 12—20% Wasser.

Das nachträgliche „Treiben" oder „Quellen" mancher Cemente, die nachträgliche Volumvermehrung unter Bersten und Zerbröckeln, hat nach *Michaelis* seinen Grund in zu hohem Kalkgehalt des Cementes, im Vorhandensein von schwefels. Kalk (resp. Schwefelcalcium) und in schlechter, grober oder ungleicher Pulveriesirung. Auch zu hoher Magnesiagehalt (mehr als 3 % MgO) wird als Grund angegeben.

Die Prüfung des Cementes erstreckt sich auf Verpackung und Gewicht, Bindezeit, Volumbeständigkeit, Feinheit der Mahlung und Zugfestigkeit, wofür vom Verein deutscher Portlandcementfabrikanten bestimmte Vorschriften vereinbart sind.

Verwendung findet Cement für Luft- und Wasserbauten, und zwar gewöhnlich mit Sand gemischt als Mörtel. Luftmörtel enthalten auf 1 T. Cement 3—4 T., Wassermörtel bis 2 T. Sand. Die höchste Festigkeit besitzt nach dem Erhärten reiner Cement. Als Beton bezeichnet man die Gemenge von Cementmörtel mit grobem Sand oder geschlagenen Steinen. Auch zu Herstellung von gegossenen Kunststeinen (Ornamenten Säulen etc.) findet Cement Verwendung. Bei den sog. *Monier*bauten werden in die Cementplatten Eisenstäbe oder Drahtnetze eingelegt, um bei grösserer Leichtigkeit hohe Festigkeit zu erzielen: die Stäbe übernehmen die Zug- und Druckspannungen; der umhüllende Cement schützt die Stäbe gegen Rost und verhindert das Durchknicken der belasteten Stäbe.

Magnesiacemente. *Vicat* zeigte in den 20er Jahren, dass geglühte Magnesia mit Wasser angerührt erhärtet, *Deville* in den 60er Jahren, dass aus Chlormagnesium durch Glühen erhaltene Magnesia mit Kreide eine plastische Masse liefere, die unter Wasser in harten, künstlichen Marmor übergeht. Später fand man, dass Dolomit bis zu einer unter Rotglut liegenden Temperatur erhitzt, bei der Magnesia entsteht, während der kohlensaure Kalk als solcher erhalten bleibt, einen Cement liefert. — Von diesem Dolomitcement ist *Sorel's* Magnesiacement zu unterscheiden, der durch Behandeln von schwach gebrannter Magnesia mit Chlormagnesiumlösung gebildet wird: ist gegen Feuchtigkeit und Frost nicht beständig, auch als Mörtel nicht anwendbar, da sein Volum allmählich zunimmt. — *Riemann's* Albolith wird durch Brennen von Magnesit und Vermischen mit amorpher

Kieselsäure hergestellt; Medinacement ist ein aus Dolomit oder dolomitischen Mergeln erhaltener Romancement.

Gips. Calciumsulfat kommt in der Natur vor als Anhydrit ($CaSO^4$) und als Gips ($CaSO^4 . 2H^2O$). Dass der Gips durch Brennen die Eigenschaft erlangt, mit Wasser zu erhärten, war schon den Griechen und Römern bekannt, und *Vitruv* erwähnt die Verwendung des Gipses zur Stuckarbeit. Diese wurde dann im Mittelalter in Italien wieder aufgenommen.

Beim Erhitzen verliert der Gips Wasser und zwar entsteht nach *La Châtelier* bei 128° $CaSO^4 . \frac{1}{2}H^2O$; vollständig geht das Wasser erst bei 194° weg. Der gebrannte Gips vermag mit Wasser zu erhärten; nach *Le Châtelier* findet hiebei dreierlei statt: Hydratation, Krystallisation und Erhärtung. Es beruht das Erhärten, das sowohl nach partieller, als auch totaler Entwässerung stattfindet, darauf, dass sich bei Berührung mit dem Wasser etwas Sulfat löst und die gesättigte Lösung dann von dem porösen Hydrat aufgesaugt wird, und dass während des Trocknens aus der Lösung Krystalle sich absetzen, die das Gewebe verdichten und befestigen. Diese Krystallbildung findet am reichlichsten statt, wenn der Gips bis 150° erhitzt war, d. h. noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält. Bei zu hoher Temperatur, über 200° gebrannt („tot gebrannt"), bildet der Gips nach *Schott* und *Michaelis* eine hydraulische Modifikation; der Gips bindet das Wasser wegen der grösseren Dichtigkeit nur in geringerer Menge und erhärtet erst nach Wochen. — Das Brennen des Gipses findet für feinere Sorten vielfach in von aussen geheizten Muffeln oder Cylindern statt, für gewöhnliche Sorten meist in Schachtöfen. Direkte Berührung des Gipses mit dem Brennmaterial ist zu vermeiden, da sonst durch Reduktion Calciumsulfid entsteht. Für feinste Sorten wird Gipspulver unter Umrühren in Kesseln und Pfannen bis höchstens 110° erhitzt; man bemerkt dabei ein Schweben des Mehls auf der Unterlage und die Bewegung einer kochenden Flüssigkeit unter Kraterbildung (sog. „Kochen des Gipses"). — Nach dem Kochen des Gypses erfolgt eventuell die Zerkleinerung, das Mahlen und dann die Verpackung.

Bezüglich der Verwendung ist zu bemerken: der natürliche Gips wird, abgesehen von seiner Verwendung zur Herstellung von Säulen, Vasen etc. (aus Alabaster), in gemahlenem Zustande als Dünge- und Desinfektionsmittel benutzt. Der gebrannte Gips findet als Mörtel (Sparkalk) Anwendung. 2 Vol. gebrannten Gipses werden mit 1 Vol. Wasser rasch zu dünnem Brei angerührt, der sofort zu fester, zusammenhängender Masse erstarrt. Je dünner der Brei, um

so langsamer erhärtet die Masse. An feuchten Orten ist der Gipsmörtel nicht zu brauchen, da er weich wird und zerfällt. Dann dient gebrannter Gips zur Herstellung von Gipsgüssen in Formen; zum Härten der Güsse wird Leim, Alaun, Borax, Wasserglas etc. zugesetzt. Um die Abgüsse widerstandsfähiger gegen Abwaschungen zu machen, werden sie mit Barytwasser, Barytwasser und Borsäure, Barytwasser und Seife, Stearinsäure, Seife etc. behandelt. Zu Stuck (Gipsmarmor) macht man Gips mit Leimwasser an, wobei durch Zusatz von Borax, Alaun etc. das Abbinden verzögert und die Härte vermehrt wird. — Annaline, als weisse Farbe und Zusatz zur Papiermasse verwendet, ist tot gebrannter, gemahlener und geschlämmter Gips; Pearl hardening für Papiermasse ist gefälltes Calciumsulfat. — *v. Schenk's* Tripolith ist mit etwas Calcium- und Magnesiumcarbonat und Sand vermengter Gips, der mit $\frac{1}{10}$ des Gewichts Kohle mässig gebrannt wurde. — *Scott's* Cement wird durch Brennen von Gips mit Kalk (ursprünglich durch Behandeln von gebranntem Kalk mit den Dämpfen brennenden Schwefels) hergestellt. Erhärtet mit Wasser allmählich. Selenitmörtel von *Scott* wird erhalten durch Zusatz von etwas Gips beim Löschen des gebrannten Kalkes und Einarbeiten von Sand.

Sonstige Verwendung von Kalk und Kalkverbindungen. Wie erwähnt, findet die Hauptmasse des gebrannten Kalkes bei der Mörtelbereitung Anwendung; von sonstigen Verwendungen seien angeführt seine Benützung zur Herstellung von Aetzalkalien, zur Verseifung in der Fettindustrie, zur Gewinnung von Chlorkalk etc., dann besonders seine Bedeutung für die Reinigung der Säfte und die Melasseentzuckerung in der Zuckerindustrie. Auch die Verwendung der Kalkmilch als Neutralisations- und Fällungsmittel, sowie zum Weissen der Stuben sei nicht übergangen. — Fluorcalcium vergleiche pag. 297; die Bedeutung der Phosphate als Düngemittel, sowie zur Phosphorgewinnung sei später besprochen. — Der kohlens. Kalk (Kalkspath, Marmor, Kreide etc.) findet, abgesehen von seiner Verwendung zur Gewinnung von Aetzkalk, einerseits zur Entwicklung von Kohlensäure (vgl. pag. 87; 117), andererseits als Neutralisations- und Fällungsmittel, dann bei der Sodafabrikation nach *Leblanc's* Verfahren Anwendung. — Saures schwefligs. Calcium findet besonders bei der Cellulosegewinnung, dann auch als Konservirungsmittel Verwendung (Darstellung etc. vgl. bei Cellulose). — Calciumsulfid und -sulfidhydrat werden als Enthaarungsmittel benutzt (vgl. bei Gerberei); die Gewinnung des Schwefels aus den Calciumsulfiden

der Sodarückstände soll später besprochen werden. Auf der Eigenschaft des geglühten Einfachschwefelcalciums, nach Bestrahlung im Sonnenlichte im Dunkeln zu leuchten, beruht seine bekannte Verwendung als Leuchtmasse.

Baryt- und Strontianverbindungen. Von Baryt- und Strontianverbindungen, die hier im Anhange betrachtet werden sollen, stellt uns die Natur zur Verfügung: Schwerspath $BaSO^4$ und Witherit $BaCO^3$, Coelestin $SrSO^4$ und Strontianit $SrCO^3$. — Schwerspath findet in gemahlenem Zustande besonders als Streckmittel für Farben etc., gefälltes schwefels. Baryum als beständige, gut deckende Farbe unter dem Namen Barytweiss, Permanentweiss, blanc fixe Verwendung. Letzteres wird erhalten in der Weise, dass man gemahlenen Schwerspath durch Erhitzen mit Kohle oder kohlehaltigen Stoffen zu Baryumsulfid reduziert, dieses in Wasser löst, mittelst Salzsäure in Baryumchlorid überführt, und letzteres dann mit Schwefelsäure versetzt. Chlorbaryum kann auch durch Lösen des Witherits in Salzsäure gewonnen werden; hat als Kesselsteinmitte und Rattengift Bedeutung. Zum Barythydrat gelangt man vom Schwerspath durch Reduktion desselben zu Schwefelbaryum und Zersetzung desselben mit Kupferoxyd oder Zinkoxyd. Auch erhitzt man das Schwefelbaryum in Retorten, führt es durch Ueberleiten von feuchter Kohlensäure in Baryumcarbonat und dieses durch Wasserdampf bei Rotglut in kaustischen Baryt über. Witherit glüht man mit Kohle und kocht die Masse mit Wasser aus. Die Bedeutung der Baryumoxydes und Superoxydes für die Sauerstoffdarstellung ist früher besprochen.

Strontianit liefert beim Lösen in Säuren die entsprechenden Salze; von Coelestin aus gelangt man zum Strontiumchlorid analog wie bei Schwerspath. Strontianhydrat wird durch Glühen von Strontianit gewonnen, oder man geht von Coelestin aus und stellt zuerst auf nassem Wege aus dem Coelestin reines Carbonat dar (Coelestin wird im Gegensatz zum Schwerspath durch Lösung von Kalium- oder Ammoniumcarbonat zerlegt) und glüht dieses. Das Oxyd wird dann mit Wasser gelöscht und daraus durch Krystallisation Strontianhydrat gewonnen, das besonders für die Melasseentzuckerung verwendet wird (vgl. später!).

Litteratur: *Feichtinger*, Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien. — *Kühne*, Lehrb. der Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelfabrication. — *Heusinger v. Waldegg*, Kalk- und Cementfabrication.

THONWAREN.

Geschichtliches. Die Töpferei oder Keramik gehört zu den ältesten Industrien, die in primitiver Form wohl bei jedem Volke geübt wurde. Schon bei den alten Aegyptern finden wir glasierte und unglasierte gebrannte Steine und Geschirre der verschiedensten Art, ja im Nildelta wurden bei Bohrungen Stücke gebrannten Thones gefunden, deren Alter man auf mehr als 12 000 Jahre schätzt. Die Assyrer fertigten zur Verzierung ihrer Mauerwerke mit Farben ausgelegte Mosaiksteine, benützten aber auch die jetzt noch in einzelnen Gegenden verwendeten, an der Sonne gedörrten Lehmsteine. Griechen und Römer schufen Werke von vollendeter Schönheit und Form. Die alten Etrusker stellten bereits mit Schmelz überzogene Töpferwaren her. Bei Galliern und Germanen entwickelte sich die Töpferei selbständig. In den Stürmen der Völkerwanderung gingen die alten Werkstätten zu Grunde, und waren es dann zunächst die Mauren in Spanien, welche die verloren gegangene Kunst wieder ins Leben riefen; sie fertigten emaillierte Ziegel und Fliesen für ihre Wohnräume. Von den Mauren und den byzantinischen Griechen gelangte die Töpferkunst nach Italien, wo sie vom 13. Jahrhundert an selbständigen Charakter annahm und besonders durch *Luca della Robbia* (1400—1482), den Wiedererfinder der Emaillierkunst, zur Blüthe gebracht wurde. Ihm verdankt man die Einführung der sog. Majolica, nach der spanischen Insel Majorca so benannt, wo die Mauren seit langer Zeit emaillierte Thonwaren anfertigten. (Der Name Fayence wird von Faenza hergeleitet, wo ebenfalls schon frühe die Robbiaglasur angewendet wurde.) In Deutschland und Frankreich wurde im 16. Jahrhundert Majolica herge-

stellt; es sei hier nur an *Hirschvogel* (1461—1526) und *Palissy* (1510?—1590) erinnert. In Deutschland blühte die Fabrikation des Steinzeugs und waren im 16. Jahrhundert die Fabriken am Rhein, im Nassau'ischen Krug- und Kannenbäckerland, in Thüringen etc. berühmt. In Holland war Delfft seiner Töpferei halber berühmt; vorzüglich wurde in Holland das echte Steinzeug fabriziert. In England blühte besonders in Staffordshire die Töpferei; hier ist an erster Stelle *Josiah Wedgwood* (1730—1795) zu erwähnen.

Ein sehr alter Zweig der Keramik ist die Porzellanfabrikation; sie stammt aus China und geht bis in sagenhafte Zeiten zurück. Die japanische Fabrikation ist ein jüngerer Zweig der chinesischen. In Europa mühte man sich 200 Jahre vergebens, das Porzellan nachzuahmen, bis dies 1709 dem Alchimisten *Joh. Friedr. Böttcher* gelang, der auf dem Sonnenstein gefangen sass, um für Friedrich August II. von Sachsen und Polen Gold zu machen. Die Folge der Entdeckung war die Errichtung der Fabrik in Meissen, der bald die anderen berühmten Fabriken des vorigen Jahrhunderts folgten. Schon 1695 wurde in St. Cloud in Frankreich statt des echten Porzellans das weiche oder Fritteporzellan fabriziert; später folgte die berühmte Porzellanfabrik zu Sèvres (1740), die seit 1774 auch das echte Porzellan fabrizierte.

Was die heutige Ausdehnung der Fabrikation betrifft, so sind anschauliche statistische Daten schwer zu beschaffen; ich möchte nur für Deutschland die Ergebnisse der Gewerbeaufnahme von 1882 beifügen:

	Hauptbetriebe	Nebenbetriebe	Zusammen
Ziegelei, Thonröhrenfabrikation . .	17 770	1120	18 890
Töpferei, feine Thonwaren . . .	11 400	456	11 856
Fayencefabrikation und Veredlung .	116	7	123
Porzellanfabrikation und Veredlung	1 807	226	2 033
	31 093	1809	32 902.

Thon. Das Hauptrohmaterial der Thonwarenfabrikation, die Thone, sind Verwitterungsprodukte thonerdehaltiger Mineralien, besonders des Feldspathes, aus denen unter gleichzeitiger Mitwirkung mechanischer Einflüsse (z. B. Zersprengung durch Frost) durch chemische Einwirkung von Wasser, Kohlensäure u. s. w. einzelne Stoffe, besonders Alkali, Kalk etc. herausgelöst wurden. Ging die Verwitterung möglichst weit, so hinterblieb reiner Kaolin (Chinaclay, $H^2Al^2Si^2O^8$) vorausgesetzt dass das Zersetzungsprodukt auf der ursprünglichen Lagerstätte blieb. Meistens ist der Kaolin aber mit Trümmern des Muttergesteines (Feldspath, Quarz u. s. f.) gemengt. Sind dann die Verwitterungspro-

dukte vom Ursprungsorte durch Wasser weggeschwemmt und an sekundärer Stätte abgelagert, so sind zwar häufig die ursprünglich beigemengten Gesteinstrümmer teilweise zurückgeblieben, dagegen ist die Thonsubstanz nun mit fremden Stoffen (kohlens. Kalk und Magnesia, Gyps, Schwefelkies, kohliger Substanz, Sand etc.) gemengt. Eine Klassifikation der Thone nach ihrer Reinheit giebt *Senfft* in beifolgender Tabelle.

(Tabelle siehe pag. 326.)

Die Untersuchung der Thone geschieht auf mechanischem, chemischem und empirischem Wege. Die mechanische Prüfung durch Schlämmen scheidet die Gemengteile verschiedener Korngrösse und giebt an, wieviel Prozente an Thonsubstanz, Schluff, Staubsand, feinem Sand und grobem Sand vorhanden sind. Die chemische Prüfung ergiebt zunächst die empirische Zusammensetzung des Thones. Diese Bestimmung genügt aber nicht; es ist immer auch eine rationelle Analyse vorzunehmen, durch welche, soweit möglich, die einzelnen Gemengteile bestimmt werden sollen. Es wird (nach eventueller Entfernung und Bestimmung der in verdünnter Salzsäure löslichen Teile, z. B. von $CaCO^3$) der Thon mit konz. Schwefelsäure behandelt: die eigentliche Thonsubstanz wird unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt, während Quarz und Silicate unzersetzt bleiben. Der Rückstand wird mit Sodalösung gekocht: es löst sich die ausgeschiedene Kieselsäure; Quarz und Silicate bleiben zurück. Zerlegt man diesen Rückstand mit Flusssäure, so erhält man die Basen der Silicate. Die Basen werden der Einfachheit halber immer auf Feldspath umgerechnet. *Seger* und *Aron* untersuchten z. B. folgende Kaoline und erhielten als empirische Zusammensetzung:

	Kaolin von Ledetz	Kaolin von Kottiken	Kaolin von Tremosna	Kaolin von Zettlitz	Kaolin von Lettin	Kaolin von Kaschkau	Kaolin von Sennewitz	Masse der kgl. Porz.-Manufaktur Charlottenburg
SiO^2	49,19	49,91	49,48	46,82	57,08	56,72	64,87	63,07
Al^2O^3	36,73	35,99	36,64	38,49	29,94	31,07	23,83	24,67
Fe^2O^3	0,81	0,63	0,66	1,09	0,65	0,59	0,83	0,59
MgO	0,18	0,30	0,41	Spur	0,49	0,22	0,50	0,40
K^2O	1,18	0,75	1,60	1,40	2,26	0,51	1,39	4,25
H^2O	12,41	12,34	11,99	12,86	9,87	11,18	8,36	7,00

Die nach der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure etc. hinterbleibenden Mineraltrümmer zeigt folgende Tabelle (pag. 327):

Die Thonsubstanz erscheint

- rein mineralisch und frei von Verkohlungssubstanzen
 - frei von Eisenhydroxyd, weiss ins Gelbliche, Graue oder Bläuliche; an der Zunge wenig klebend; beim Glühen nicht rot werdend; auch nicht schmelzend.
 - Mit Wasser formbarer, aber nicht klebender Teig: **Kaolin.**
 - mit Wasser nicht formbarer Schlamm, gierig Fett einsaugend: **Walkerde.**
 - eisenhydroxydhaltig und darum unrein ockergelb, leberbraun bis braunrot; beim Glühen stets rot werdend und zuletzt verglasend und zur Schlacke schmelzend; an der Zunge stark klebend.
 - Kalklose nicht mit Säuren brausende Thonsubstanz; teils mechanisch mit Sand oder Glimmer untermischt, teils durchdrungen von Kochsalz, Alaun und andern Salzen.
 - salzfrei, ohne Geschmack.
 - Fetter, am Fingernagel sich glättender, in dünne Stengel auswalzbarer Thon: **Töpferthon** oder **gemeiner Thon.**
 - Magerer, am Fingernagel sich nicht oder wenig glättender, nicht in dünne Stengel auswalzbarer Thon; reich an Sand und oft auch an Glimmer.
 - Thon in inniger und gleichmässiger Untermischung mit feinem Quarzsand: **Lehm.**
 - Thon von feinzertheiltem Humus durchdrungen und gewöhnlich auch in ungleicher Mengung mit Sand und Glimmer: **Lehmletten.**
 - salzhaltig, nach Kochsalz oder Alaun schmeckend:
 - **Salzthon.**
 - **Alaunthon.**
 - Kalkhaltige, mit Säuren brausende Thonsubstanz.
 - Quarzsandhaltig, daher Glas ritzend; Mischung von Lehm mit Kalk: **Löss.**
 - Wenig oder keinen Quarzsand haltend; Glas nicht ritzend; Thon mit Kalk: **Mergel.**
- innig untermischt mit Humus- oder Torfsubstanz: Bituminöser und humoser Thon. Bläulich, rauchgrau bis schwärzlich; beim Glühen zuerst verbleichend, dann gelb und rot werdend: **Reiner Letten.**

	Ledetz	Kottiken	Tremosna	Zettlitz	Lettin	Kaschkau	Sennewitz	Masse
Gesamtmenge	11,74	12,59	9,71	3,45	25,91	21,49	36,22	45,08
Darin								
SiO^2	9,05	10,65	7,91	3,04	23,28	21,29	35,98	38,09
Al^2O^3	1,70	1,21	1,09	0,21	1,73	0,11	0,14	4,15
Alkalien (als Rest)	0,99	0,73	0,71	0,20	0,90	0,09	0,10	2,84.

Es ergiebt sich hieraus als Gehalt an Thon, Quarz und Feldspath, dann als Zusammensetzung der Thonsubstanz Folgendes:

	Ledetz	Kottiken	Tremosna	Zettlitz	Lettin	Kaschkau	Sennewitz	Masse
Thonsubstanz	88,26	87,41	90,29	96,55	74,09	78,51	63,77	54,92
Quarz	3,08	6,40	4,08	2,30	17,21	20,90	35,50	23,52
Feldspath	8,66	6,19	5,63	1,15	8,70	0,59	0,73	21,56.

Zusammensetzung der Thonsubstanz der Kaoline:

SiO^2	45,36	44,76	45,98	45,36	45,63	45,00	45,30	45,46
Al^2O^3	39,58	39,65	39,36	39,71	38,08	39,32	37,15	37,35
Fe^2O^3	0,92	0,72	0,73	1,13	0,88	0,75	1,29	1,07
MgO	0,20	0,34	0,45	—	0,66	0,28	0,78	0,73
K^2O	0,21	0,02	0;99	1,24	1,84	0,53	2,02	2,57
H^2O	14,02	14,07	13,28	13,32	13,32	14,20	13,11	12,74.

Es zeigen also die verschiedenen hier angeführten Kaoline bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres Verwitterungsgrades ganz erhebliche Abweichungen, während die Zusammensetzung der Thonsubstanz selbst wesentlich übereinstimmt. In Berlin wird nun für gewöhnliche Porzellanmasse Kaolin von Sennewitz verarbeitet; für manche Zwecke wird aber auch Kaolin von Lettin verbraucht. Wollte nun jemand in der Porzellanmasse einfach den Kaolin von Lettin einführen, so würde sich, da dort die Masse aus 200 Th. Kaolin und 60 Th. Feldspath zusammengestellt wird, statt einer Masse mit

Thonsubstanz 49,50 Quarz 27,31 Feldspath 23,64

eine solche mit

Thonsubstanz 56,99 Quarz 13,24 Feldspath 29,77

ergeben.

Der mechanischen und chemischen Analyse eines Thones hat dann noch die empirische Prüfung zu folgen, aus der sich sein Verhalten bei der Verarbeitung, beim Erhitzen u. s. w. ergiebt, das aus der mechanischen und chemischen Prüfung nicht genügend vorhergesagt werden kann. Hier kommen in Betracht seine Bildsamkeit, sein Schwinden beim Trocknen und Brennen und seine Feuerfestigkeit.

Bildsamkeit (Plastizität) und Schwindung. Die Plastizität des Thones ist seine Fähigkeit, mit Wasser einen formbaren Teig zu bilden, Schwindung die Eigenschaft, sich beim Trocknen und Brennen

zusammenzuziehen. Thon nimmt bis zu 70 % Wasser auf und bildet (unter Auftreten des charakteristischen „Thongeruchs“) damit einen knetbaren Teig, der sich formen, kneten und schneiden lässt. Beim Trocknen wird dieser Teig fest, wobei er schwindet, d. h. an Volum abnimmt, so dass — bei zu raschem Trocknen — Verbiegungen und Risse entstehen können. Noch mehr schwindet er beim Brennen; unter Umständen beträgt hier die lineare Volumverminderung bis 20 %. — Beim Erhitzen verliert der Thon sein chemisch gebundenes Wasser und damit seine Plastizität. Die Plastizität kommt den verschiedenen Thonen in sehr verschiedenem Grade zu und wird beeinträchtigt durch fremde Beimengungen; durch Glühen geht sie verloren. Es ist hier, nach *Bischof*, zu unterscheiden zwischen Cohäsions- und Adhäsionsvermögen der Thone. „Es giebt Thone, welche man bei grosser Plastizität in den Händen kneten kann, ohne ein erhebliches Anhaften, während andere mehr schmierig beim Durchkneten die Hände in lästiger Weise beschmutzen. Bei ersteren ist das Cohäsionsvermögen ein grosses, bei letzteren ist die Adhäsion grösser als die Cohäsion. Die Plastizität und Schwindungsfähigkeit der Thone ist unstreitig dem wasserhaltigen Thonerdesilicate im Thone zuzumessen und nimmt sie jedenfalls mit der Verwitterung, auch mechanischen Zerteilung, wie mit längerem Einweichen in Wasser und dabei herbeigeführtem, mehr aufgequollenem Zustande, sowie der Bildung von schleimiger organischer Materie und vielleicht der von Thonerdehydrat zu. Lässt sich der Zustand genau beschreiben und kennt man die Bedingungen seiner Aeusserung und wohl die begünstigenden Umstände für die Plastizität und sind auch Versuche einer mechanischen Erklärungsweise aus der Beschaffenheit der kleinsten Teile gemacht worden, so lässt sich im Grunde genommen nicht verkennen, dass über die eigentliche Ursache und deren Gesetzmässigkeit die Wissenschaft bis jetzt noch keinen Aufschluss gebracht hat. Die Erklärung des Plastizitätsbegriffes fehlt noch, sowie des Vorganges bei dem Plastizitätseintritt. In einigen Punkten analoge Erscheinungen bietet das Thonerdehydrat, wie das Kieselsäurehydrat dar, welche jene Aggregatform anzunehmen vermögen, die wir gallertartig oder gelatinös nennen, und womit diese Verbindungen die Fähigkeit erlangen, eine sehr grosse Wassermenge aufzunehmen, ausserordentlich aufzuquellen und damit sandige oder erdige Pulver in reichlichster Menge einzuhüllen oder zu binden. Entfernt man dieses Wasser durch Trocknen, so schrumpft die früher kleisterartige Masse zusammen. Es tritt dann das Schwinden ein. Sowohl beim Trocknen des Thones an der Luft, als auch beim Brennen rücken die Thonteil-

chen einander näher, und werden auch die begleitenden Gemengteile zugleich mit zusammengezogen."

So verschieden die Plastisität und Schwindung der Thone, so verschieden auch deren Wasseraufnahmefähigkeit. „Diese drei Eigenschaften, kurzweg zusammenfassend, und je nachdem sie in bedeutendem oder geringfügigem Grade auftreten, bezeichnet man mit den beiden Worten fett und mager." „Als fett werden bezeichnet die im hohen Grade formbaren oder ebenso bedeutend bindenden Thone. Dieselben zeigen meist geglättete, glänzende Ablösungen oder Eindrücke, schneiden sich mit fettig glänzender, seifiger Schnittfläche, sind getrocknet recht hart, aber mit Wasser angemacht schlüpfrig und stark anklebend. Sie lassen sich ausziehen, ohne sofort abzureissen, und biegen, ohne zu bersten; ja in einem gewissen Zustande der Steifigkeit kann man sie wie ein Metall austreiben und auswalzen. Dieselben vermögen reichlich Wasser zu binden, sowie eine grosse Menge von Magerungsmitteln, z. B. Sand. Die fetten Thone werden mit einer bestimmten Wasseraufnahme steif, welchen Zustand man in der Praxis mit Wassersteife bezeichnet, und worüber hinaus weiter hinzugethanes Wasser sie nur schwierig aufnehmen. Sie besitzen ein grosses Adhäsionsvermögen. Ein fetter Thon lässt sich ferner gewissermassen polieren und nimmt Glanz an, welcher bleibend erhalten wird, wenn man den Thon einem geeigneten Feuer aussetzt, eine in der Thonindustrie benutzte Erscheinung. Beiläufig bemerkt sind die fettesten oder bindendsten Thone alle dunkel gefärbt in Folge einer gewissen oder reicheren Beimengung an organischer Substanz, welcher somit ein Anteil an der Erhöhung des Bindevermögens zuzuschreiben sein dürfte. Hingegen sind die mageren, wenig bildsamen Thone von mattem Ansehen, mürbe und bröckelig, fühlen sich häufig rauh an und reissen alsbald ab. Angemacht sind sie krümmelig und kurz. Sie sind zur jedweden Wasseraufnahme sehr bereitwillig, werden aber damit immer weicher und weicher, sowie schmierig. Ihr Adhäsionsvermögen ist ein grösseres."

Feuerfestigkeit. Ueber das Verhalten der Thone in der Hitze sei nach den Versuchen von *Bischof* und *Richters* folgendes angeführt: Reine Thonerde zeigt bei Platinschmelzhitze keine Andeutung einer Schmelzung, Kieselsäure schmilzt teilweise. Eine Gemenge von 2 Kieselsäure und 1 Thonerde, wie es in den Thonen vorkommt, ist leichtschmelziger, als seine Komponenten, und seine Schmelzung findet schon bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze statt. Der Schmelzgrad ändert sich nach dem Verhältnis der beiden Bestandteile. Die reine kieselsaure Thonerde ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen

unschmelzbar und bleibt dies auch in noch höheren künstlichen Feuerungen, wenn der Thonerdegehalt steigt. Von Einfluss auf dies Verhalten sind die fast immer vorhandenen Flussmittel (Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Alkalien). Es zeigt sich in hohen Temperaturen am dünnflüssigsten das Gemenge von Silicat mit Magnesia, dann folgen Kalk, Eisenoxyd, Kali. Es sind hier gleichwirkend 20 T. MgO, 28 T. CaO, 40 T. Fe^2O^3, 47 T. K^2O, d. h. es üben äquivalente Mengen der Basen gleichen Einfluss aus. Fügt man diesen Gemengen noch Kieselsäure in solchen Mengen hinzu, dass sich noch ein Thonerdesilicat bilden kann, so nimmt die Schmelzbarkeit zu; steigert man den Kieselsäurezusatz über obiges Verhältnis, so macht sich wieder das Gesetz geltend, dass die grössere Strengflüssigkeit der Einzelbestandteile in den Vordergrund tritt. Kommt zu reiner kiesels. Thonerde ein Flussmittel, so steigt mit dessen Menge die Schmelzbarkeit und wird die Masse um so flüssiger, je mehr bis zu einem gewissen Grade der Kieselsäuregehalt wächst.

Die Feuerbeständigkeit wird empirisch bestimmt. *Bischof* hat natürlich vorkommende Thone als Normalthone, als Typen für die verschiedenen Grade der Feuerfestigkeit angenommen; *Seger* hat, wie bereits pag. 62 besprochen, aus Mischungen von Feldspath, Marmor, Quarz und Zettlitzer Kaolin 35 Normalkegel zu Vergleichszwecken hergestellt.

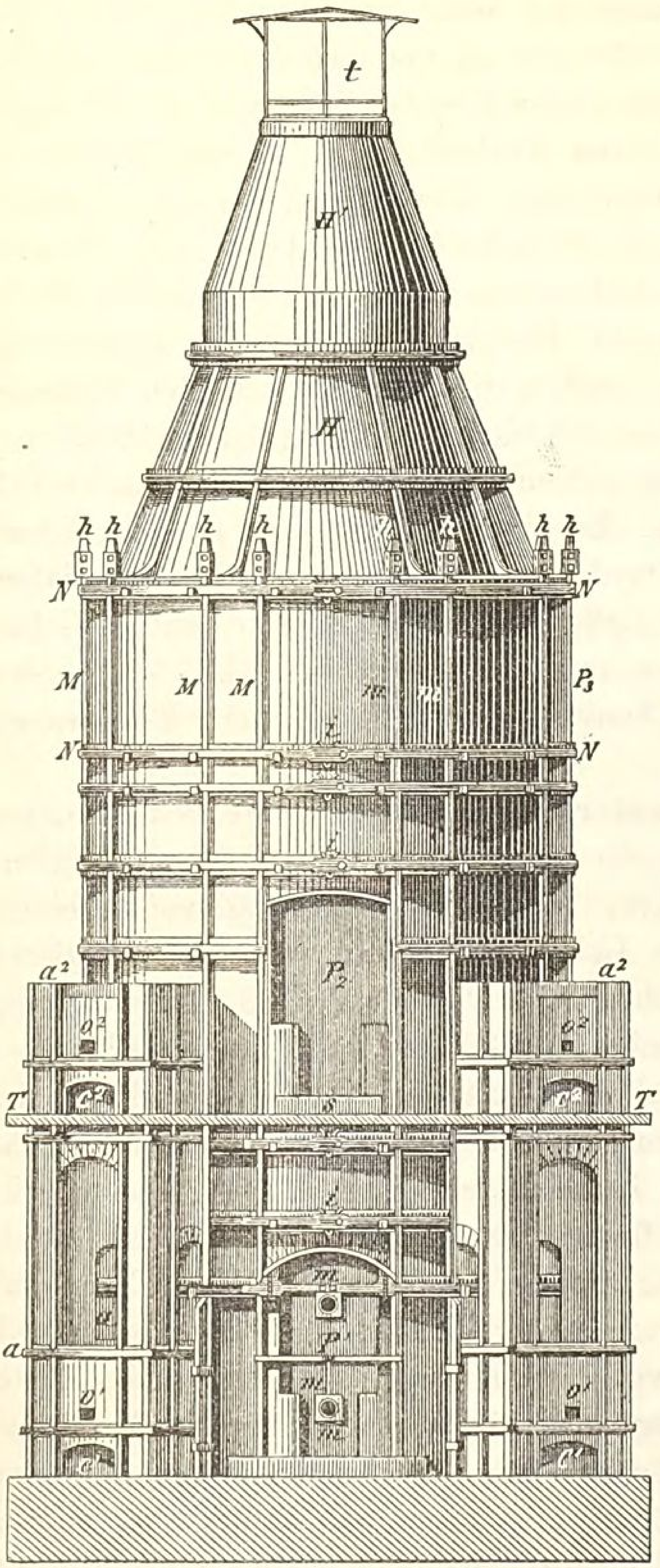
Sonstige Rohmaterialien. Hier sind zunächst die unplastischen, magernden Substanzen zu erwähnen. Viele zu fette Thone bedürfen, um zur Verwendung tauglich zu werden, eines Zusatzes natürlicher oder künstlicher Magerungsmittel, welche nicht plastisch sind und noch hinreichende Plastizität des Thones zulassen müssen, um die Arbeit nicht zu sehr zu erschweren, aber doch auch soweit magernd wirken, dass die Masse nicht mehr an den Werkzeugen klebt und sich gleichmässig trocknen und brennen lässt. Als solche Magerungsmittel kommen in Betracht: Kieselsäure als Quarz, Sand, Feuerstein u. s. w.; Chamotte (gebrannter Thon), Scherben von Thonwaren, Kalk, Graphit, Koks, Holzkohle, Cinder (ausgesiebter Rostdurchfall von Steinkohlen) etc. — Dann kommen die Flussmittel in Betracht, die entweder in hinreichender Menge im Thon schon vorhanden sind oder aber besonders zugesetzt werden müssen, um den für sich beim Brennen porös bleibenden Thon zum Fritten oder Schmelzen zu bringen, damit er dicht und für Flüssigkeiten undurchlässig wird. Verwendet werden: Feldspath, kohlens. Kalk, Gyps, Schwerspath, phosphors. Kalk (Knochenasche), Speckstein, Glasfritten, Schlacken.

Endlich wären noch zu erwähnen die Glasurmittel, die dazu dienen, poröse und glanzlose Geschirre mit einem gegen das Einsaugen von Feuchtigkeit schützenden und weiche Geschirre mit einem harten Ueberzuge zu versehen, auch die Farbe der Masse zu verdecken und rauhe Oberflächen glatt zu machen. Es sind zu unterscheiden: Bleifreie Glasuren: kiesels. Alkali (mit etwas kiesels. Thonerde etc.), hergestellt, z. B. durch Einwirkung von Kochsalz, das in den glühenden Ofen geworfen wird; dann Alkalierdglasuren, aus Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Alkali bestehend. Bleihaltige Glasuren, leichter schmelzbar, zuweilen durch Metalloxyd gefärbt. Als bleihaltige Rohmaterialien kommen in Betracht Bleiglanz (Glasurerz, Alquifoux), Mennige, Bleiweiss und Glätte, und es sind zu unterscheiden bleiisch-kieselige, bleiisch-borsäurehaltige und bleiisch-zinnoxydhaltige Glasuren. Auf richtige Weise hergestellt scheinen sie so ziemlich unschädlich in hygienischer Hinsicht zu sein. Lüster, hauchartige, äusserst dünne Schichten von Metallen oder Oxyden zur Dekoration. Die Materialien werden unter Verwendung von Collodium, Lavendelöl etc. aufgestrichen und bedarf es zum Festbrennen nur geringer Hitze. Lacke werden ebenfalls zur Verzierung von Thonwaren benutzt (lackierte Thonwaren, Terralith).

Vorbereitung der Rohmaterialien. Die Thone bedürfen, um verarbeitet werden zu können, in der Regel gewisser Vorbereitungen, hauptsächlich mechanischer Art, behufs Ausscheidung von Steinen, Wurzeln u. s. w., sowie behufs Ueberführung in homogene, plastische Masse, bei denen indes auch chemische Vorgänge (z. B. Verwitterung, Verrottung) eingreifen. Zunächst handelt es sich um Auflockerung des Thones, die man durch Auswintern (Einwirkung des Gefrierens und Wiederauftauens) oder durch Aussommern (Einwirkung von Luft und Sonne) bewirkt, wobei gleichzeitig die mechanische Ausscheidung grösserer fremder Einschlüsse (Steine u. s. f.) stattfindet, soweit dies nicht bereits auf der Grube geschehen. Dann sind zu erwähnen das Einsumpfen der Thone, d. h. Behandeln mit Wasser in Gruben (Sümpfen; vgl. bei Kalk pag. 309), und die sonstigen Arbeiten zur Herstellung möglichst homogener Massen: Treten, Schneiden (in Thonschneidern oder Knetmaschinen), Pressen durch Siebe und Schlämmen. Schliesslich folgt gegebenen Falls vor der Verarbeitung auf feinere Ware noch das Faulen (Rotten) des in feuchtem Zustande sich selbst überlassenen Thones, wobei durch bei Gegenwart organischer Stoffe eintretende Fäulnisprozesse die Thonmasse dunkle Farbe und Geruch nach Schwefelwasserstoff annimmt in-

folge der Reduktion vorhandener Sulfate. Ausserdem werden Feldspathreste zersetzt und so Alkali weggeführt, überhaupt die Plastizität erhöht.

Fig. 60.



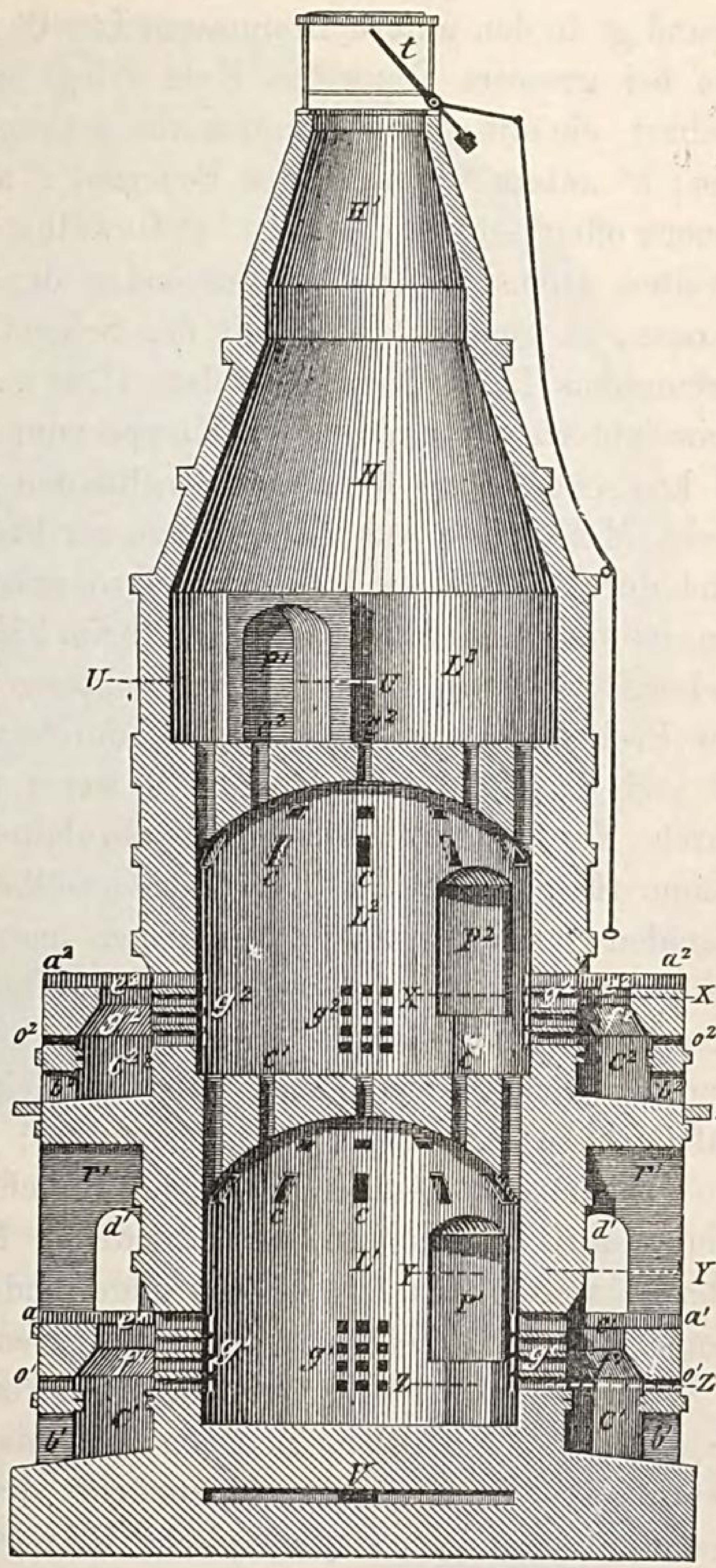
Was die sonstigen Rohmaterialien betrifft, die M a g e r u n g s - und F l u s s m i t t e l, so handelt es sich hier um möglichste Zerkleinerung und Mischung mit dem Thone. Für die Zerkleinerung kommt besonders das A b s c h r e c k e n, d. h. das rasche Abkühlen des geglühten Materials in Betracht, das dadurch zerklüftet und der Zerkleinerung leicht zugänglich gemacht wird. Die Z e r k l e i n e r u n g selbst erfolgt in Kollergängen und sonstigen Mühlen, Steinbrechmaschinen, Pochwerken, Walzwerken etc.

Das M i s c h e n der vorbereiteten Materialien geschieht durch K n e t e n mit den Händen, T r e t e n, S c h n e i d e n mit Knetmaschinen, D u r c h s c h l a g e n der gemischten Materialien durch S i e b e u. s. f.

Oefen zum Brennen. Das Formen, Brennen etc. soll bei den einzelnen Thonwaren besprochen werden; hier soll zunächst über die zum Brennen verwendeten Oefen Einiges gesagt werden. Es kommen in Verwendung Oefen für unterbrochenen (intermittierenden) und für ununterbrochenen (kontinuierlichen) Betrieb, mit direkter

Feuerung (mit festem Brennmaterial) und indirekter (Gas-) Feuerung (vgl. pag. 305).

Fig. 61.



Bei den Oefen mit unterbrochenem Betriebe sind zunächst anzuführen die primitiven Feld- und Meileröfen für Ziegel bei zufälligem, lokalem Bedarfe verwendet. Die Haufen sind aus lufttrockenen Steinen aufgeführt und mit einer Lehmschicht umkleidet oder mit massiven, bleibenden Mauern umgeben, in denen Schür- und Zuglöcher angebracht sind. Das Brennmaterial ist in unmittelbarer Berührung mit den Ziegeln. Dann haben wir Flammöfen mit getrenntem Feuer- und Brennraume zum Brennen der gewöhnlichen Töpferwaren etc. und des Porzellans, und hier sind zu unterscheiden: liegende Oefen mit horizontalem Flammenzug, z. B. der Kasseler Ofen, dann stehende Oefen mit vertikalem, aufwärtssteigendem Flammenzug und mit abwärtssteigender, über- oder rückschlagender Flamme. Zu besserer Ausnützung der Wärme werden zuweilen mehrere Oefen verbunden, so dass die Abhitze des einen den Inhalt des andern vorwärmt.

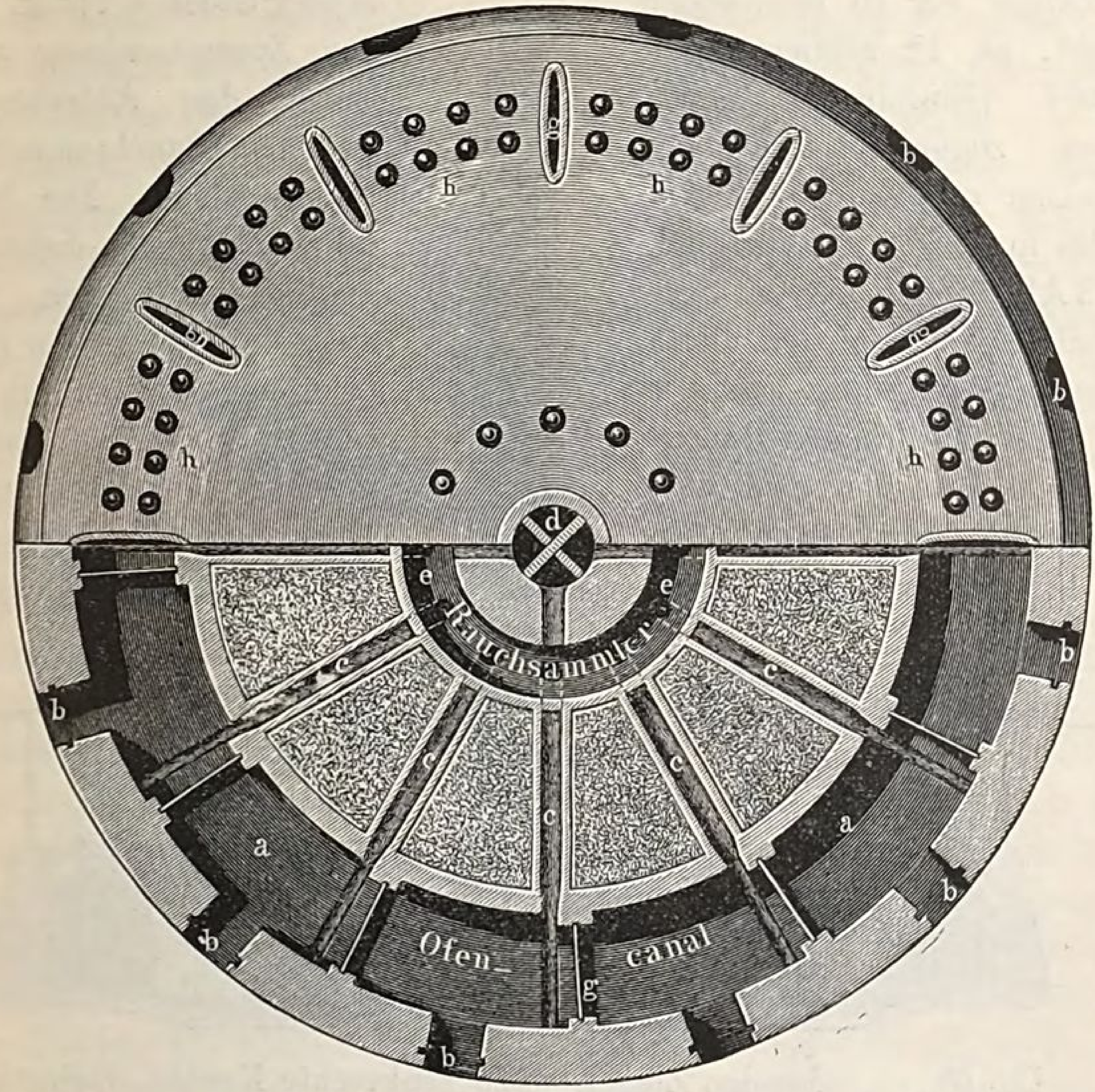
Aehnlich ist dies bei den Etagenöfen, die in der Porzellanfabrikation benutzt werden. Es sei hier die Abbildung des (alten) Doppelofens von Sèvres gegeben (Figur 60. 61; *Muspratt*).

Der Ofen besteht aus 2 selbständig zu heizenden Räumen zum Glattbrennen und einem Verglühofen. f^1 sind die Feuerräume für die unteren Feuerungen a′; die Flamme schlägt durch die durchbrochene Wand g′ in den untern Brennraum L′. C′ Aschenräume; e′ Raum, wohin bei grossem Feuer das Holz gelegt wird; o′ Oeffnungen (Schaulöcher), die mit einem Pfropfen von gebranntem Thon verschlossen werden; b′ untere Oeffnung der Feuerung; a′ Oeffnungen, die beim Anfeuern offen gehalten werden. r′ Gewölbe, auf dem die Feuerungen des zweiten Ofens ruhen. T Fussboden der zweiten Etage des Brennhauses, in gleicher Höhe mit der Schwelle s der Thüre P^2 des zweiten Brennofens L^2. (Die Buchstaben f^2, a^2 ... bedeuten das Gleiche, wie beim untern Brennraum.) t Klappe zum Verschluss des Schornsteins; H konischer Raum über dem Verglühofen L^3; H′ eigentlicher Schornstein. MN eiserne Anker und Ringe zur Festigung des Ofens. Die Ringe sind durch elastische Klammern i so zusammengehalten, dass sie bei Ausdehnung des Ofens nachgeben, beim Erkalten sich wieder zusammenziehen. m Schaulöcher zur Beobachtung des Feuers und zum Ziehen der Probescherben. c′ c^2 Kanäle, durch welche die Hitze aus L′ nach L^2 und dann nach L^3 dringt. V leerer Raum unter dem Ofen, um durch Kanäle die Feuchtigkeit abzuleiten. Der Ofen hat 4 Feuerräume für jeden Brennofen. Das Gewölbe des untern Ofens ist mit 25 Kanälen c′ durchbrochen, von denen man nach Bedürfnis einige verschliessen kann. Im Gewölbe des zweiten Ofens ist dieselbe Anzahl von Kanälen angeordnet. Der Betrieb soll bei „Porzellan“ erläutert werden; bemerkt sei noch, dass das Heizen früher immer mit Holz auf Pultfeuern (vgl. pag. 44) erfolgte; jetzt werden vielfach Steinkohlen angewendet, d. h. wo der Rauch nichts schaden kann. Beim Einbrennen von Farben wird entweder Holz-Pultfeuerung verwendet oder es werden Muffelöfen angewendet, in denen ja das zu brennende Porzellan nicht mit den Feuergasen in Berührung kommt.

Sparsamer, als die Oefen mit unterbrochenem, arbeiten die mit ununterbrochenem Betriebe, da hier ja bessere Ausnutzung der Wärme stattfindet. Hier ist zunächst der vielfach zum Brennen von Ziegeln verwendete *Hoffmann*'sche Ringofen zu erwähnen, der in Fig. 62—65 (*Feichtinger*, *Mörtelmaterialien*) abgebildet ist. Wir haben ein System von mehreren, gewöhnlich 12 periodisch arbeitenden Oefen, die aber ringförmig (jetzt meist eiförmig) aneinandergereiht sind. Die Scheidewände, welche die einzelnen Oefen von einander trennen, sind beweglich; es bildet also das ganze System einen einzigen, in sich zurückkehrenden Ofenkanal, der aus einzelnen Abteilungen zusammengesetzt ist.

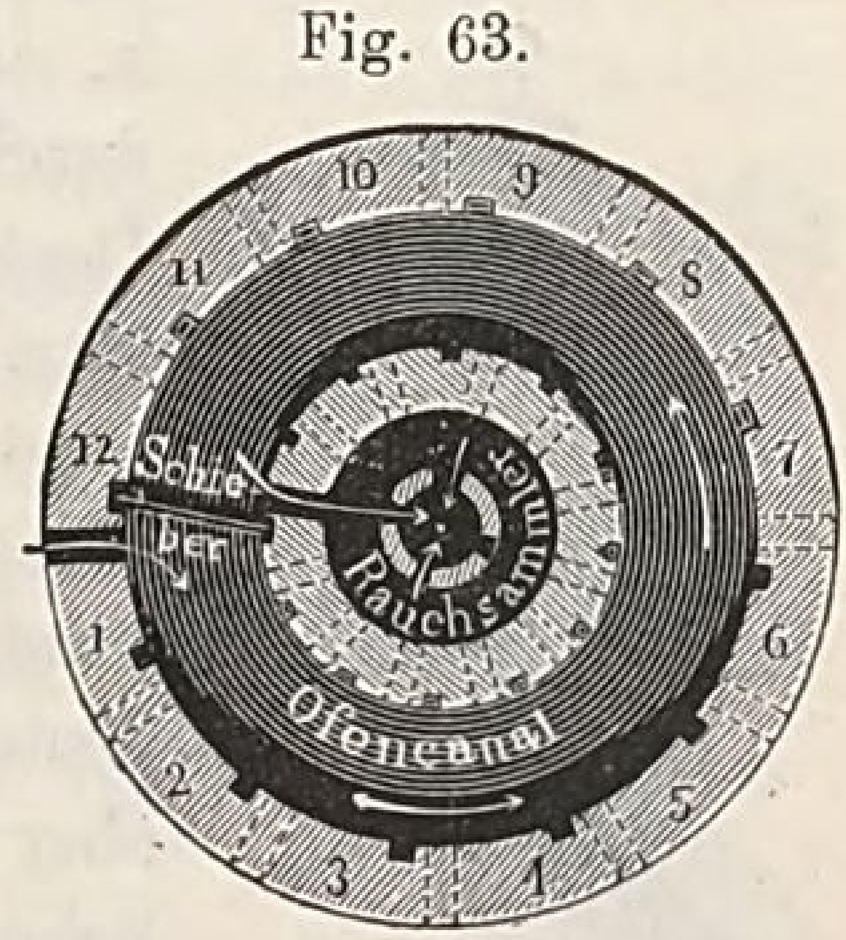
Ein grosser Vorteil dieser ringförmigen Anordnung ist, dass die heissen Feuergase aus einer im Brande befindlichen Abteilung nicht direkt ins

Fig. 62.



Freie gelangen, sondern eine Anzahl bereits mit Ziegeln beschickte Ofenabteilungen durchlaufen müssen, ehe sie in den Schornstein entweichen; dadurch wird der Hauptteil der Abhitze zum Trocknen und Vorwärmen der zu brennenden Ziegel nutzbar gemacht. Dann muss aber auch die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft, ehe sie in die im Brande befindliche Abteilung gelangt, eine Anzahl andrer Abteilungen durchlaufen, die mit unmittelbar vorher gebrannten, noch heissen Ziegeln gefüllt sind; diese werden gekühlt und ihre Wärme wird von der sich vorwärmenden Luft in den Ofen zurückgeführt, geht also nicht verloren.

Fig. 63.



Die Konstruktion des Ofens zeigen Fig. 62, zur Hälfte Grundriss,

zur Hälfte obere Ansicht, Fig. 63 kleiner Grundriss des Ofens zur Erläuterung des Prinzips und Fig. 64 senkrechter Durchschnitt. a ist der ringförmige Ofenkanal zur Aufnahme der zu brennenden Ziegel, an 12 Stellen durch Thüren (Einfahrten) b von aussen zugänglich und beschickbar und durch Schieber g, die in Falze eingesetzt sind, in 12 Abteilungen geteilt. Jede Abteilung kommuniziert durch einen unterirdischen Kanal c mit dem ringförmigen Rauchsammelkanal e, der nach dem Schornstein d fortwährend offen ist. Die Kanäle c lassen mittelst hermetisch schliessender Glocken f (Fig. 65) den Zusammenhang zwischen den Abteilungen und dem Rauchsammler e unterbrechen. Die Einfahrten b können dicht abgeschlossen werden, wie auch der Ofen gegen Eindringen von Nebenluft geschützt ist. Die Befeuerung geschieht von oben durch Einstreuen des Brennmaterials zwischen die glühenden Ziegel, wozu senkrechte Kanäle, Heizröhren h, im Gewölbe des Ofens angeordnet sind, die durch Deckel hermetisch verschlossen werden. — Denkt man sich den mit Ziegeln besetzten Ofenkanal a mittelst eines Schiebers (Fig. 63) an irgend einer Stelle geschlossen, die zunächst davor liegende Einsatzthür und den zunächst dahinter liegenden Rauchkanal geöffnet (wie durch Pfeile angedeutet), alle übrigen Eingänge und Rauchkanäle aber geschlossen, so wird, durch den Luftzug im Schornstein angesaugt, Luft eintreten und in der Richtung der Pfeile den Ofenkanal durchziehen. Befinden sich nun in der ersten Hälfte des Kanals gar gebrannte Ziegel, so werden diese abgekühlt; die Luft erwärmt sich dabei immer mehr und gelangt hoch erhitzt bis zur Mitte des

Fig. 64.

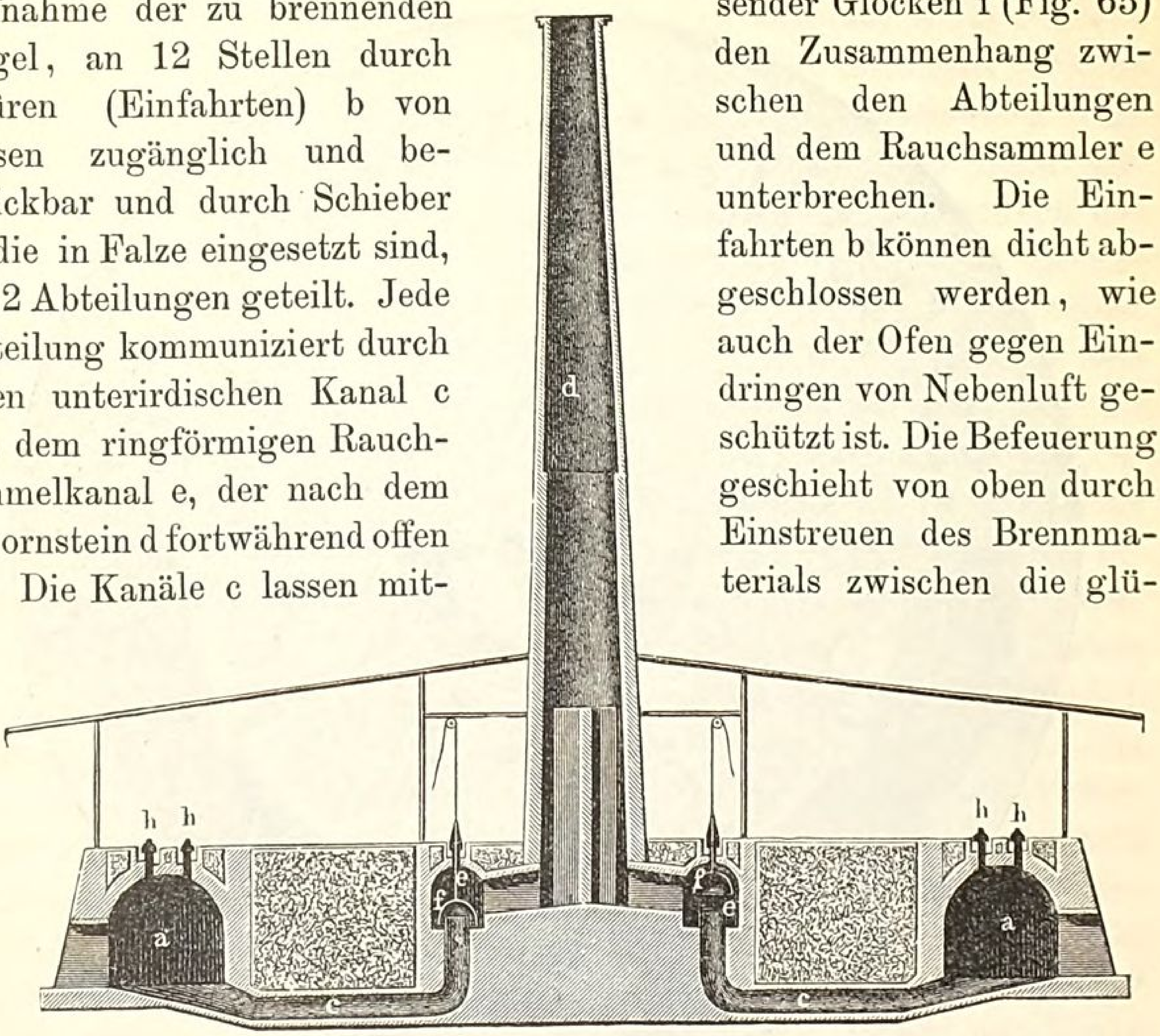
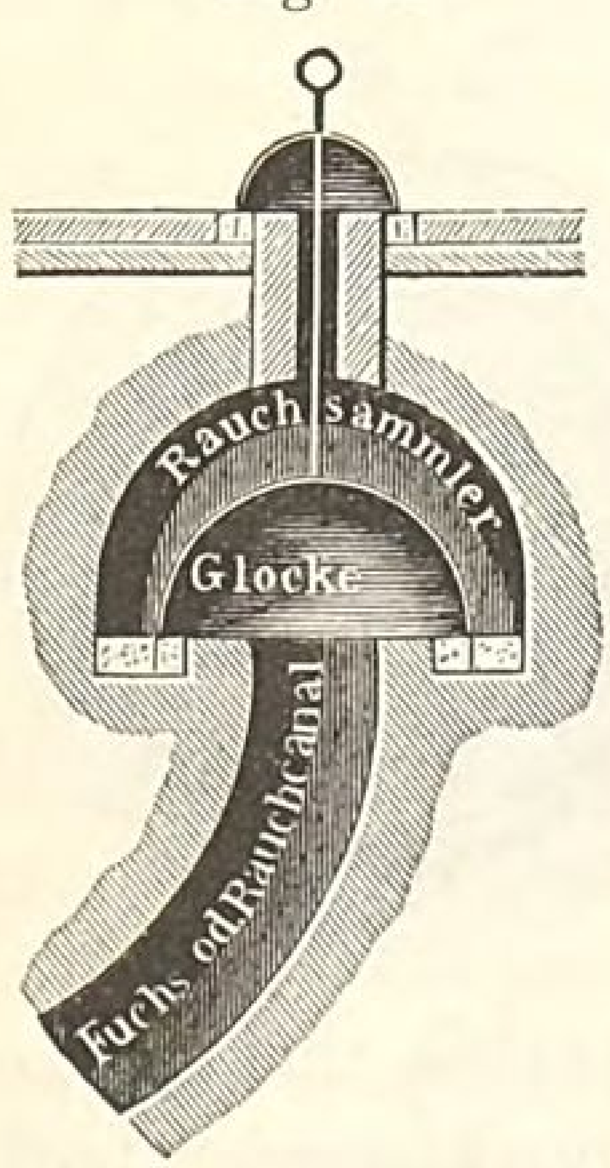


Fig. 65.



Kanals, wo durch Einstreuen von Brennmaterial das Garbrennen der Ziegel stattfindet. Die heissen Verbrennungsprodukte ziehen dann in der zweiten Hälfte des Ofenkanals durch ungebrannte Ziegel und wärmen dieselben soweit vor, dass es nur einer kurzen Brennzeit und einer geringen Menge Brennstoffs zum Garbrennen bedarf; schliesslich entweichen die Gase am Ende des Kanals in den Rauchsammler und den Schornstein. Sind nun die der offenen Thüre zunächststehenden Ziegel hinreichend abgekühlt, so ersetzt man sie durch frische Ziegel, schliesst den Ofen mittelst des Schiebers vor der nächsten Thüre hinter den frisch eingesetzten Ziegeln ab, öffnet diese Thür, schliesst die vorhergehende, öffnet den nächsten Rauchkanal, schliesst den geöffnet gewesenen und rückt mit dem Befeuern vorwärts. So macht das Feuer die Runde im Ofen und findet das Einsetzen und Ausziehen der Ziegel ohne Unterbrechung statt. Das Feuer brennt immer an der dem Schieber entgegengesetzten Stelle des Ofenkanals.

Für Gasfeuerung ist der *Escherich*'sche Gasringofen eingerichtet, bei dem das vom Generator kommende Gas zwischen den zu brennenden Ziegeln mit der vorgewärmten Luft sich mischt; und aus dem Ringofen hervorgegangen ist auch der *Mendheim*'sche Gaskammerofen, der statt eines zusammenhängenden Ofenkanals getrennte Kammern enthält, die bessere Mischung von Heizgas und Luft und gleichmässigeres Fortschreiten der Hitze von Kammer zu Kammer ermöglichen sollen. — Dem Ringofen ähnlich gedacht, aber von einem entgegengesetzten Bewegungsprinzip ausgehend, sind die *Bock*'schen Kanalöfen. Sie bestehen aus einem ca. 50 m. langen Kanale, in dessen Mitte das Feuer steht, während die Ziegel durch Wagenreihen durch den Kanal durchgefahren werden. Die nicht gebrannten Ziegel werden auf der Einfahrseite durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt; in der Mitte des Kanals findet durch eingestreutes Brennmaterial oder Heizgas das Garbrennen statt; auf der Ausfahrseite gehen die Ziegel der eintretenden Luft entgegen und werden gekühlt, während die Luft sich vorwärmt. Die Wagen sind flache eiserne Kästen, deren Sohle mit Vorsprüngen in Sand läuft; dadurch wird der Kanal nach unten luftdicht geschlossen und das Räderwerk von der Flamme ausgeschlossen.

Einteilung der Thonwaren. Die Herstellung der Thonwaren besteht darin, dass man dem Thon nach passender Vorbereitung die Form giebt und das geformte Stück im Ofen brennt. „Begreiflicherweise wird nun die Beschaffenheit der so erhaltenen Thonwaren ausserordent-

lich von einander abweichen: je nach der Wahl des Thons, je nach der Vorbereitung und Reinigung, die man damit vorgenommen, je nach dem Hitzegrade, dem er ausgesetzt gewesen, und endlich je nachdem man ihn mit andern Materialien verarbeitet hat oder nicht. Die Verschiedenheiten, welche sich daraus ergeben, werden teils in der Gleichartigkeit und Farbe, teils in Gefüge, Bruch, Härte und Festigkeit, teils in dem Klange beim Anschlagen, teils in der Durchsichtigkeit und der chemischen Beschaffenheit liegen. So sind manche Thonwaren in der Masse augenscheinlich ungleichartig, aus unvollkommen gemengten verschiedenartigen Thonen bestehend, die oft noch von fremden Gemengteilen, wie Steine u. s. w., durchsetzt sind (Backsteine, Ziegel u. s. w.). Mit diesen haben viele andere, von übrigens homogener Beschaffenheit, das Eigentümliche gemein, dass ihre Masse von einem porösen, undichten Gefüge, leicht ritzbar, also weich, auf dem Bruche erdig, völlig undurchsichtig, und wenig oder dumpf klingend erscheint; dahin gehören neben den genannten, alles ordinäre Töpferzeug (des Altertums, sowie unserer Zeit) und Fayence. Im Gegensatz hiezu giebt es nun Waren, bei denen die Masse durch heftiges Feuer ihre Porosität und die damit zusammenhängenden Eigenschaften verloren hat und bei einem dichten Gefüge eine bedeutende Härte, hellen Klang und etwas Durchscheinenheit zeigt, indem der Bruch eine Zusammensinterung oder anfangende Schmelzung beurkundet: so das Steinzeug (Sauerwasserkrüge etc.). Dieselben Eigenschaften zeigt das Porzellan, aber aus andern Gründen, nämlich durch eine dem Thone eingemengte schmelzbare Verbindung, den Fluss. Um der Durchdringlichkeit der gebrannten Thonwaren oder der Rauhigkeit der Oberfläche bei den nicht porösen zu begegnen, pflegt man sie häufig mit einem glasartigen Ueberzug zu versehen, Glasur, welcher bald ein Email, bald durchsichtig, bald bleihaltig, leichtflüssig und weich, bald bleifrei, erdig, strengflüssig und hart ist; diese Glasur bildet zuweilen nur einen dünnen Anflug, öfter einen dickeren Ueberzug (sie verhält sich dann etwa wie Silberplattierung zur Versilberung). Daraus und aus der gänzlichen Abwesenheit der Glasur (antike Gefässe, Kaminröhren, Blumentöpfe, Schmelztiegel, Backsteine, architektonische Ornamente etc.) entspringen neue Verschiedenheiten und im Ganzen die Gesichtspunkte für die folgende, dem Abschnitte über die Thonwaren zu Grunde gelegte Gliederung" *(Knapp)*.

Die von *Knapp* herrührende Einteilung ist nun folgende:

I. Poröse Thonwaren, d. h. solche, deren Masse im Bruche erdig, an der Zunge hängend und undurchsichtig ist.

A. Fayence.

1) Feine Fayence. Etwas klingend, Glasur durchsichtig (bleiisch, auch Borax und Feldspath enthaltend).

2) Ordinäre Fayence (Steingut). Masse gelblich (aus Töpferthon oder Thonmergel), Glasur undurchsichtig, weiss oder gefärbt (hieher gehören auch die Delffter Ware, Ofenkacheln, Majolica und die emaillierten Fayencen des Mittelalters).

B. Ordinäre Töpferware. Masse weich, porös; Thon, der sich gelb oder rötlich brennt, mit undurchsichtiger weisser (gewöhnliches Kochgeschirr), brauner (Bunzlauer oder Waldenburger Geschirr) oder sonst gefärbter, meist bleiischer Glasur.

C. Ziegel. Masse weniger klingend, entweder leicht schmelzbar oder sehr strengflüssig (feuerfest), mehr oder weniger ungleichartig im Bruche, aus unreinem, gefärbtem und sandigem Thone, nicht glasiert (Mauerziegel, Dachziegel, gewöhnliche Chamottesteine [feuerfeste Ziegel], dann Schmelztiegel u. dgl.) oder glasiert (Glasurziegel). Bei stärkerem Brande wohl auch gefrittet und dann stärker klingend (Klinker).

II. Dichte Thonwaren, d. h. solche, deren Masse einen muschligen Bruch zeigt und an der Zunge nicht adhäriert (gefritteter Scherben).

A. Porzellan.

1) Glasiertes Porzellan mit glasiger, glänzender, glatter Oberfläche.

a) Hartes Porzellan (ächtes Porzellan). Masse fast geflossen, gleichartig durchscheinend, weiss, sehr klingend, mit dem Messer nicht ritzbar, von feinkörnigem, mässig muschligem Bruche. Spez. Gew. 2,07—2,49; sehr strengflüssig; Glasur nie blei- oder zinnhaltig.

b) Weiches Porzellan (Frittenporzellan). Masse leichter flüssig und weicher. Hieher gehören:

α) Das eigentliche Frittenporzellan (französisches Porzellan). Masse glasartig mit bleihaltiger Glasur. Streng genommen keine eigentliche Thonware, weil aus einem unvollständig geschmolzenen Alkali-Erd-Silicat bestehend.

β) Englisches Weichporzellan. Masse weiss, aus Kaolin und Pfeifenthon mit Zusatz von Flussmittel (Gips, Knochenasche, Feuerstein oder cornish stone) bestehend, glasiert mit einer leichtflüssigen, wenig haltbaren, leicht rissig werdenden, blei- und boraxhaltigen Glasur.

22*

2) Unglasiertes Porzellan (Biskuit, Statuenporzellan). Mit mehr oder weniger rauher und matter Oberfläche.

a) Echtes unglasiertes Porzellan. Masse zeigt alle Eigenschaften des harten Porzellans, abgesehen von der mangelnden Glasur.

b) Parian (parisches Porzellan). Masse dem englischen Porzellan ganz ähnlich, aber strengflüssiger.

c) Carrara. Masse etwas weisser, aber weniger durchscheinend, als Parian, ziemlich zwischen diesem und Steinzeug stehend.

B. Steinzeug. Masse dicht, feinkörnig, weiss oder gefärbt, klingend, nicht oder höchstens an den Kanten durchscheinend. Mit oder ohne Glasur.

1) Glasiertes Steinzeug. Mit glatter glänzender Oberfläche.

a) Weisses porzellanartiges Steinzeug. Masse aus plastischem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein, weiss gebrannt, wenig strengflüssig. Die Glasur durchsichtig, blei- und boraxhaltig. Von Porzellan dadurch unterschieden, dass die Masse nicht durchscheinend ist (Gesundheitsgeschirr).

b) Gemeines Steinzeug. Masse mehr oder weniger gefärbt, stark gefrittet, aus einem plastischen, nicht völlig feuerfesten Thon mit Zusatz von Sand oder Scherben von gebranntem Steinzeug. Glasur mit Salz erzeugt (bleifrei).

2) Unglasiertes Steinzeug. Oberfläche matt oder mehr oder weniger rauh. Masse weiss oder gefärbt, im übrigen jener des glasierten Steinzeugs gleichkommend (Wedgwoodgeschirr).

Andere Einteilungen sind von *Brogniart*, *Kolbe*, *Kerl* und *Salvétat* gegeben; letzterer besonders klassiffizierte aufs Eingehendste. Für uns dürfte die *Knapp*'sche Einteilung genügen.

1) **Fayence, Steingut.** Als Fayence bezeichnet man glasierte Thonwaren von erdigem Bruche (mit nicht gefrittetem Scherben). Es sind zu unterscheiden, wie angeführt, die feine Fayence mit fast weisser Masse, etwas klingend, mit durchsichtiger, bleiischer (auch Borax und Feldspath enthaltender) Glasur und die ordinäre Fayence oder das Steingut mit gelblicher Masse aus Töpferthon oder Thonmergel mit undurchsichtiger weisser oder gefärbter Glasur.

Für die feine Fayence werden hellbrennende, feuerfeste, plastische Thone verwendet (Fayence- und Pfeifenthone); der Masse wird je nachdem Sand, Quarz, Feldspath, Kalk zugesetzt. Sie wird in der Weise bereitet, dass man die einzelnen, zerkleinerten Materialien

in einer Grube mit Wasser anfeuchtet und mit Schaufeln durcharbeitet, dann Wasser bis zur Bildung eines dünnen Breies zufügt, aus dem gröbere Teile sich absetzen können. Der Brei wird abgezogen und fliesst durch ein Sieb in ein flaches Reservoir, wo Wasser versickert und verdunstet. Schliesslich wird er in Gipskästen gefüllt und bleibt dort, bis die erforderliche Bildsamkeit erreicht ist. Das Formen erfolgt dann in der beim Porzellan zu besprechenden Weise.

Zu Steingut, Ofenkacheln, Majolica etc. dient mehr oder weniger eisenhaltiger Töpferthon oder ein wenig gefärbter feuerfester Thon, der mit Thonmergel und Quarz gemengt wird, bis die Masse 10—12% (höchstens 25%) kohlens. Kalk enthält. Die Masse wird nur soweit gebrannt, dass die Kohlensäure des Carbonates nicht entweicht, da sonst Schmelzung eintreten würde. Kalkfreier Thon wird seltener verwendet. Das Formen des Steingutes erfolgt auf der Scheibe oder in Gipsformen.

Bei feiner und ordinärer Fayence wird nun die geformte Ware in der Trockenstube getrocknet und dann in zwei Bränden gebrannt; zum Brennen werden die Waren in Kapseln eingesetzt (wie Porzellan), wobei sie durch Thonstäbe gestützt und in übereinander gesetzten Stössen (z. B. bei Tellern) von einander entfernt gehalten werden. Das erste Mal im „Rohbrand“ wird die Ware ohne Glasur gebrannt (etwa bei Goldschmelzhitze), das zweite Mal im „Glattbrand“ dann mit der Glasur bei niederer Temperatur. Die roh gebrannte Ware (Biskuit) wird der Glasierung unterworfen. Farben werden meist als Unterglasurfarben aufgebrannt, entweder für Massenware mittelst Schablonen aufgetragen oder nach Art der Abziehbilder von mit Harzfarben bedrucktem Papier übertragen oder für Majolika sorgfältig, sogar künstlerisch aufgemalt. — Unglasiertes Steingut (Verglühgut, Terra cotta) dient zu Thonpfeifen, Statuetten, Drainröhren etc. Für die Alcaraza's (Kühlkrüge vgl. pag. 103) wird dem zu brennenden Thon Kohle zugemischt, um die Porosität zu vergrössern. Das Brennen erfolgt in Flammöfen.

2) **Ordinäre Töpferware.** Die gemeine Töpferware wird aus geringwertigen Thonsorten, dem sog. Töpferthon (vgl. Tab. pag. 326) hergestellt, der sich zu porösem, rotem, rotbraunem oder graubraunem Scherben brennt und meist leicht schmelzbar ist. Die Ware ist deshalb zunächst nicht wasserdicht. Wird diese Eigenschaft gefordert, so wird ein Glasurüberzug hergestellt, wozu leichtflüssige bleiische Glasuren verwendet werden, die häufig durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt sind.

Der Thon wird, je nachdem feinere oder gröbere Ware hergestellt werden soll, mehr oder weniger sorgfältig vorbereitet, auch, wenn erforderlich, mit Magerungsmitteln (magerem Thon, Sand, Kreide u. s. w.) versetzt. Man lässt den Thon gut auswittern, sumpft ihn ein, tritt ihn durch oder mischt ihn mit Thonschneidern; schliesslich arbeitet man ihn noch mit der Hand durch und überlässt ihn in Klumpen dem Faulen. Das Formen des vorbereiteten Thones findet meist auf der Töpferscheibe (Drehscheibe) statt. Die geformten Stücke werden getrocknet und dann direkt gebrannt oder noch vorher glasiert. Zuweilen geht dem Glasieren das Begiessen (die Engobage) mit aufgeschlämmtem Thon feinerer Sorte oder von bestimmter Farbe voraus. Das Glasieren erfolgt durch Eintauchen oder Begiessen (bei aufgeschwemmter Glasurmasse) oder durch Einstäuben (mit fester Masse). Zum Brennen werden meist liegende Flammöfen, z. B. Casseler Oefen, benutzt, in neuerer Zeit auch kontinuierliche Oefen (Ring- und Kammeröfen). Das Brennen erfolgt in einem Brande zuerst mit Vorfeuer (Halb- oder Lavierfeuer), dann mit Vollfeuer. Gebrannt wird bis zum Schmelzen der Glasur, wobei die Temperatur oft kaum bis zur Rotglut steigt.

Den Uebergang von den gewöhnlichen Töpferwaren zum ordinären Steinzeug bildet das sog. Bunzlauer oder Gesundheitsgeschirr; es wird aus feuerfesten Materialien hergestellt, bei höherer Temperatur bis zu beginnender Frittung gebrannt und in der Regel mit bleifreier Glasur versehen.

3) **Ziegel, feuerfeste Steine.** Während man ursprünglich aus Lehm geformte und an der Luft getrocknete Steine, sog. Luftziegel oder Lehmsteine, verwendete, die ja auch jetzt noch zuweilen Anwendung finden, ging man schon sehr früh dazu über, diesen Steinen durch Brennen grössere Festigkeit und Haltbarkeit zu geben. Diese Industrie war früher wesentlich Handziegelei, d. h. es wurden die Ziegel von der Hand geformt, an der Luft getrocknet und in einfachen Meilern und Feldöfen gebrannt; jetzt ist auch diese Industrie grossenteils zum Grossbetriebe übergegangen.

Das Rohmaterial ist meistens eisen- und kalkhaltiger magerer Thon (Ziegelthon), der beim Trocknen und Brennen wenig schwindet und so die Herstellung dicker, massiver Steine gestattet. Eisenoxyd und Kalk ermöglichen das Brennen bei verhältnismässig niederer Temperatur. Die Vorbereitung des Thones erfolgt häufig noch in der alten Weise durch Auswintern und Verwitternlassen, dann Einsumpfen und Treten; doch werden für Grossbetriebe auch Walzwerke, Thonschneider

u. s. w. benutzt. Das Formen oder Streichen der Ziegel geschieht entweder durch Handstreicherei auf dem Streichtisch unter Anwendung passender Formen oder bei Massenbetrieb mittelst eigener Ziegelmaschinen (vgl. 316). Dann folgt das Trocknen, entweder einfach im Freien oder in Schupfen oder mittelst künstlicher Wärme, und schliesslich das Brennen bei cca 1000° in Meilern und Feldöfen oder in *Hoffmann*'schen Ringöfen u. s. w. (s. o.). — Das Brennen der Ziegel zerfällt in drei Perioden. In der ersten Periode findet das Schmauchen bei langsam steigender Hitze statt und bewirkt das Austreiben des in den lufttrockenen Ziegeln noch vorhandenen Wassers. In der zweiten Periode, dem Vollfeuer oder eigentlichen Brand, erfolgt das Garbrennen, und als dritte Periode folgt dann das Kühlen. Die rote Farbe der Ziegel rührt von Eisenoxyd her; sie kann indessen auch infolge der Reduktion des Oxyds zu Oxyduloxyd, z. B. im Schmauchfeuer, in Schwarz übergehen. Zuweilen finden sich an den Ziegeln Auswitterungen, die meistens aus Sulfaten bestehen. — Verblendsteine, Hohlziegel, Formsteine etc. werden bei höherer Temperatur (bis 1300°) härter gebrannt. Sie besitzen ausgesprochene Farbe und sind auch zuweilen (mit Erd- oder Bleiglasuren) glasiert. Hieher gehören auch die bis zur beginnenden Verglasung gebrannten, zu Trottoirs benutzten sog. Klinker.

Anschliessend einige Worte über feuerfeste Materialien! Von Thonwaren, die zum Ausmauern von Feuerungsanlagen, als Schmelztiegel u. s. w. verwendet werden, ist zunächst hochgradige Feuerfestigkeit zu verlangen, dann aber auch Widerstandsfähigkeit gegen geschmolzene metallische, sowie basische und saure Massen. Ersteres bedingt die Anwendung feuerfester Thone überhaupt, letzteres führt zur Verwendung saurer Steine z. B. für Glasöfen, basischer Steine z. B. beim Thomasprozess. Ein neutraler feuerfester Stoff sind die feuerfesten Thone, von denen die von Grossalmerode in Hessen, Klingenberg, Passau und Grünstadt in Bayern, Vallendar bei Coblenz, Saarau in Schlesien, dann die englischen Thone von Stourbridge und Garnkirk erwähnt werden sollen. Den feuerfesten Thonen gibt man, da sie zu stark schwinden, bei der Verarbeitung Zusätze von Chamotte (Scharmotte, gebranntem Thon), von Graphit, Quarz; die Steine, Tiegel etc. werden, der späteren Verwendung entsprechend, bei sehr hoher Temperatur gebrannt. — Als saure Steine finden besonders die sog. Dinasteine Verwendung aus Quarz mit 1—2% Kalk als Bindemittel gebrannt, ursprünglich aus Steinen vom Dinafelsen in Glamorganshire hergestellt; ähn-

lich verhält sich der Ganister, ein kieseliges Gestein, das sich bei Sheffield und in Wales findet. — Basische Steine werden aus gebranntem Magnesit, Dolomit oder Kalk unter Zusatz von Flussmitteln gebrannt (vgl. pag. 173).

4) **Porzellan.** Bei den Thonwaren mit gefrittetem Scherben nimmt die erste Stelle das Porzellan ein. Es ist gekennzeichnet durch seine durchscheinende, harte und feste Masse, in der die Zwischenräume eines ungeschmolzenen Skeletts durch geschmolzene Silicate ausgefüllt sind. Ist gegen Temperaturwechsel wenig empfindlich und härter als Glas und Stahl, wie auch gegen chemische Einwirkungen sehr widerstandsfähig.

Wie oben in der Tabelle gegeben, haben wir zunächst zwischen glasiertem und unglasiertem Porzellan, dann zwischen hartem, echtem Porzellan und weichem, Frittenporzellan zu unterscheiden.

Betrachten wir zunächst das Hartporzellan, so wäre zu erwähnen, dass als Material für die Masse einerseits ein genügend reiner, weisser Kaolin, andrerseits als Flussmittel Feldspath in Betracht kommt. Feldspath wird selten durch Gips, Kreide etc. ersetzt; zuweilen werden, um die Schwindung zu vermindern, Zuschläge von Quarzsand oder gemahlenen Porzellanscherben gegeben. Von Kaolinen kommen in Betracht für die Berliner Manufaktur Thone von Morl, Sennewitz, Trotha bei Halle, für Meissen Thon von Seilitz, für Sèvres Thon von St. Yrieix, dann seien erwähnt die Thone von Zettlitz bei Karlsbad, Passau, Amberg in Bayern, englische Thone aus Cornwall u. s. w. Auch China, Japan und Nordamerika besitzen geeignete Thone.

Sehr wichtig ist die Bereitung der Masse. Der Kaolin wird sorgfältig geschlämmt, ebenso Feldspath und Quarz nach dem Glühen, Abschrecken und Vermahlen. Die einzelnen geschlämmten Stoffe werden sodann gewöhnlich durch Verdünnen der erhaltenen Schlämmtrübe auf bestimmten Gehalt gebracht und durch Mischen abgemessener Mengen der Schlämmflüssigkeiten die Mischung in dem gewünschten Verhältnisse bereitet. Die Mischung wird in Gipskästen entwässert oder durch Filterpressen abgeschieden. Die gewonnene bis zur Knetbarkeit entwässerte Masse wird noch getreten und geschlagen und sodann in feuchten Kellern mindestens drei Monate lang dem Faulen überlassen, um die Bildsamkeit und Formbarkeit zu erhöhen. — Die Massen sind auf Thonsubstanz, Quarz und Feldspath berechnet (s. o.).

Das Formen geschieht zum Teil auf der Töpferscheibe mit

freier Hand oder mittelst Schablonen (Streichplatten), zum Teil in Formen aus Gips oder porösem, gebranntem Thon. Diese saugen das Wasser der Masse ein, die sogar breiförmig gegossen werden kann. Getrennt gegossene Teile eines Gefässes werden durch Brei („Schlicker") zusammengekittet. — Fein durchbrochene Arbeiten, z. B. Spitzen an Figuren, werden nicht geformt, sondern durch Eintauchen wirklicher Spitzen (Tüll etc.) in Schlicker hergestellt, die man dann trocknen lässt. Beim Brennen wird der Kern (das Gewebe) zerstört.

Die geformten Stücke werden zunächst getrocknet, dann bei Rotglut (7—800°) roh gebrannt, indem sie in Kapseln aus feuerfestem Thon („Kapselthon") in den Ofen eingesetzt werden. Der Rohbrand (das „Verglühen") erfolgt im relativ kälteren Teile des Brennofens, im Verglühraum; die Masse erlangt infolge der beginnenden Frittung höheren Grad von Festigkeit und Zusammenhang, bleibt aber noch so porös, dass sie begierig Wasser aufsaugt. Sind die Waren verglüht und vorsichtig erkaltet, so folgt das Glasieren in früher besprochener Weise. Die Glasur ist eine bleifreie Erdglasur aus den Bestandteilen der Masse, aber mit vorwiegendem Feldspath zur Erhöhung der Schmelzbarkeit. Es soll beim zweiten Brande, dem Gar- oder Glattbrennen, dem nun die wieder getrockneten Waren unterworfen werden, die Masse zur Gare gebracht und die Glasur geschmolzen werden. Auch hier haben wir zunächst mässiges Vorfeuer (Lavier- oder Flattierfeuer) etwa 6—7 Stunden, dann folgt 11—14 Stunden lang bis zur Erzielung der Gare Scharffeuer (Gross- oder Glattfeuer). Die Temperatur steigt je nach der Masse verschieden hoch, bis 1600° und höher. Während des Lavierfeuers soll mehr ein oxydierendes Feuer, während des Scharffeuers dagegen mehr eine reduzierende Flamme zur Wirkung kommen. Im Oxydationsfeuer färbt Eisenoxyd gelblich, deshalb die Anwendung von reduzierender Flamme. Für feine Waren wird immer noch der alte Porzellanofen mit Holzfeuerung benutzt; geringere Waren werden unter Verwendung von Steinkohle gebrannt. Nach dem Brennen wird in Feingut, Mittelgut, Ausschuss und Bruch sortiert; der Verlust durch Verbiegungen, Glasurrisse etc. ist bedeutend.

Von Porzellanfehlern seien erwähnt die Risse, entweder Risse in der Masse, bedingt durch ungleichartige Beschaffenheit der Masse oder durch Anschmelzen an der Unterlage beim Glattbrennen, oder Glasurrisse, bedingt durch Ungleichheit der Ausdehnung von Masse und Glasur. Treten solche Risse, stärkere oder Haarrisse, in der Glasur zahlreich auf, so erscheint die Masse craqueliert. (Ab-

sichtlich wird auch solche mit kreuz und quer laufenden Haarrissen versehene „Craquelée“ hergestellt; sie hat zwei Glasuren, deren obere durch die Haarrisse zerklüftet ist). — Gröbere Teile in der Masse geben sich nach dem Brennen als Erhöhungen, „Pocken“, zu erkennen. — Dann treten infolge von Gasentwicklungen Blasen in der Glasur auf; ferner Glasurflecken und Unreinheit der Glasur in verschiedener Form, entweder infolge ursprünglicher Verunreinigung der Masse oder Auffallen von verunreinigenden Stoffen auf das glasierte Geschirr oder infolge der Reduktion von Gipspartikeln zu Schwefelcalcium. Dann ist zu erwähnen die eierschalige Glasur, von zahlreichen Poren durchsetzt und wie zerstochen aussehend; tritt ein bei Verwendung zu schwer schmelzbarer Glasurmasse. Durch Einwirkung brenzlicher Stoffe des Rauches tritt Anlaufen der Geschirre ein, mehr oder weniger gleichmässige rauchgelbe Färbung. — Hiezu kommen die durch Deformation eintretenden Verbiegungen und Verziehungen bei ungleicher Erhitzung.

Bei der Porzellanmalerei und Dekoration werden gefärbte Gläser (meist opak) in dünnen Schichten aufgetragen. Die Unterglasur- oder Scharffeuerfarben werden unter der Glasur aufgetragen und dann mit der Glasur eingebrannt; die Muffel- oder Emailfarben werden auf die im Scharffeuer glattgebrannte Ware aufgetragen und bei niedrigerer Temperatur im Muffelofen aufgebrannt. Bei letzteren ist viel grössere Abwechselung möglich, da nur wenige Farben die hohe Temperatur und die reduzierende Wirkung des Scharffeuers vertragen. Als Unterglasurfarben werden benutzt Kobaltblau, Chromgrün, Uranoxydul für Schwarz, Eisen- und Manganoxyd gelb, rot- bis schwarzbraun, chroms. Zinnoxyd (Pinkcolour) für Nelkenrot u. s. w.; die Oxyde werden mit Glasurmischung versetzt aufgetragen. Als Muffelfarben finden Verwendung: Kobaltblau, Chromgrün und Kupfergrün, Bleiantimoniat und Uranoxyd für Gelb, Eisenoxyd für Gelbrot, Blutrot, Rotbraun, Manganoxyd für Braun bis Schwarz, Uran und Iridium für Schwarz, Zinnoxyd für Weiss, Goldpurpur für Carminrot, Pinkcolour für Nelkenrot u. s. w., es sind diese Emailfarben durch Oxyde gefärbte Bleigläser. — Zum Vergolden benutzt man entweder Feuervergoldung (Aufmalen von feinverteiltem mit Fluss vermengtem wismuthaltigem Goldpulver, Einbrennen und Polieren) oder die billigere, aber weniger echte Glanzvergoldung (Auftragen einer Lösung von Gold in geschwefelten Oelen und Einbrennen). Versilbert wird meist mit einem Gemenge von Goldpurpur

und Platin; Silber brennt leicht weg oder läuft an. (Ueber Lüster s. o.)

Die ursprünglich aus Sèvres stammenden Weichporzellane sind in der Masse sehr verschieden, lassen sich aber bei niedrerer Temperatur brennen und nähern sich in Zusammensetzung und Verhalten schon mehr dem Glase. Beim eigentlichen Frittenporzellan (franz. Porzellan, Réaumurporzellan) wird nach dem alten Verfahren eine kaolinfreie Masse aus Sand, Salpeter, Kochsalz, Soda, Alaun und Gips verwendet; diese wird gefrittet und dann mit Kreide und Kalkmergel versetzt. Bei Herstellung der Masse des englischen Frittеporzellans (Knochenporzellans) werden verwendet Kaolin von Cornwall, cornish stone (partiell verwitterter, quarziger Feldspath), Knochenasche, Gips etc. Auch die chinesischen und japanischen dünnwandigen, stark durchscheinenden Porzellane gehören zu den Weichporzellanen; diesen nachgeahmt ist das Berliner Segerporzellan.

Von unglasierten Porzellanen ist anzuführen: Biscuit, dem Hartporzellan gleich, nur unglasiert, mit rauher, matter Oberfläche; Parian dem englischen Porzellan ähnlich und Carrara, zwischen diesem und dem Steinzeug stehend.

5) **Steinzeug.** Auch das Steinzeug besitzt gefritteten Scherben; dieser ist aber nicht oder höchstens an den Kanten durchscheinend; auch hier sind glasierte und nicht glasierte Waren zu unterscheiden. Man unterscheidet ferner einerseits weisses (feines) porzellanartiges und anderseits gemeines Steinzeug mit mehr oder weniger gefärbter Masse. Wird bei hoher Temperatur gebrannt; doch ist diese nicht so hoch als für Porzellan. Zum feinen Steinzeug gehört auch das Wedgwood (s. o.), während die altdeutschen Geschirre, die Mineralwasserkrüge etc. zum gemeinen Steinzeug gehören. Es werden als Rohmaterialien für letztere verwendet feuerfeste Thone mit Flussmitteln, denen eventuell Sand zugesetzt wird. Geformt wird auf der Scheibe, gebrannt in einem Brande. Soll glasiert werden, so wird Kochsalz in den Ofen eingeworfen. Das verflüchtigte Salz wird durch den Wasserdampf der Feuergase zerlegt und es bildet sich infolge dessen auf den Waren eine dünne Salzglasur (natronhaltiges Silicat). Wasserleitungsröhren, die auch hieher gehören, werden meist mit brauner Erdglasur versehen.

Litteratur: *Kerl*, Thonwaarenindustrie, *(Muspratt !) Gintl*, Thonwaarenindustrie (*Karmarsch* u. *Heeren's* technolog. Wörterbuch).

GLAS.

Geschichtliches. G l a s zu schmelzen, zu formen und zu blasen verstand man schon in den ältesten Zeiten; als Erfinder der Kunst des Glasmachens werden die A e g y p t e r angegeben. Die Erzählungen, dass die I s r a e l i t e n oder P h ö n i c i e r die Glasfabrikation so ganz zufällig entdeckt hätten, dürften ins Bereich der Fabeln zu verweisen sein; die phönicischen Städte waren lange wegen ihrer Glaserzeugnisse berühmt; die Israeliten haben die Fabrikation wohl von den Aegyptern übernommen. Auch in den Ruinen N i n i v e h's hat man Glaslinsen aufgefunden. Aus Aegypten und Asien kam die Glasmacherkunst etwa zur Zeit *Ciceros* (oder noch früher) nach R o m. Wann das F e n s t e r g l a s eingeführt wurde, ist nicht genau zu ermitteln; im alten Rom wurde Glimmer und Marienglas verwendet. Am Ende des dritten Jahrhunderts n. Chr. wird Fensterglas zuerst mit Bestimmtheit erwähnt; auch im frühen Mittelalter scheint es noch selten bei Kirchen verwendet worden zu sein, und selbst zu *Luthers* Zeiten waren Glasfenster in Privathäusern eine Seltenheit. Im Mittelalter war V e n e d i g (Murano) wegen seiner Glashütten und besonders auch wegen seiner Spiegel berühmt, deren Anfertigung übrigens vielleicht schon den Bewohnern S i d o n s bekannt war. Die Blütezeit der Fabrikation Venedigs fällt ins 16. und 17. Jahrhundert, dann verfiel sie, und erst in unserm Jahrhundert wurde durch die Bemühungen *Salviatis* die Kunstglasfabrikation dort wieder eingebürgert. Von Italien kam die Glasmacherei im Mittelalter nach F r a n k r e i c h und hier stellte *Lucas de Nehou*, der mit *Abraham Thévart* in P a r i s eine Gussfabrik errichtete, die ersten g e g o s s e n e n S c h e i b e n her. Wesentliche Verbesserungen hierin führte dann in S t. G o b a i n 1756 *Pierre Des-*

landes ein. In England soll zuerst im 15. Jahrhundert Fensterglas hergestellt worden sein, bessere Sorten aber erst um 1557. Die erste Glasgiesserei entstand dort 1773.

In Deutschland lässt sich die Glasmacherei weit zurückverfolgen. Die Kirche des Klosters in Tegernsee war schon im 10. Jahrhundert mit gemalten Glasscheiben versehen und die eigentliche Glasmalerei ist deutsche Erfindung, wie sie auch nach ihrem Verfalle von München aus wieder ins Leben zurückgeführt wurde (1830). Seit dem 10. Jahrhundert etwa entstanden in Deutschland und besonders in Böhmen Glashütten, deren Produkt besonders wegen seiner Widerstandsfähigkeit geschätzt war. Böhmen nahm allmählich die verlassene Stellung Venedigs ein.

Jetzt ist die Glasfabrikation Grossindustrie geworden; ein grosser Umschwung wurde in den letzten Dezennien durch die Einführung der *Siemens*'schen Generatorheizung hervorgerufen. Deutschland hatte 1875 338 Glashütten mit 551 Oefen und 27 000 Arbeitern und Maschinen von 400 Pferdekräften, England 232 Glashütten mit 21 170 Arbeitern und Maschinen von 4066 Pferdekräften, Frankreich 228 Hütten mit 35 000 Arbeitern und Belgien 70 Hütten mit 237 Oefen. Die Gewerbezählung 1882 ergab für Deutschland an Betrieben:

	Hauptbetriebe	Nebenbetriebe	Zusammen
Glasfabrikation und Veredelung	1368	74	1442
Glasbläserei vor der Lampe	1040	101	1141
Spiegelglas- und Spiegelfabrikation	459	10	469
	2867	185	3052.

Zusammensetzung. Mit dem Namen Glas (zusammenhängend mit gleissen, glänzen) bezeichnet man ein bei hoher Temperatur dünnflüssiges, bei sinkender Temperatur zähflüssig werdendes und schliesslich amorph erstarrendes Gemenge von Silicaten und zwar in der Regel von Alkalikalk- oder Alkalibleioxydsilikaten, gewöhnlich durchsichtig, mehr oder weniger unlöslich in Wasser und Säuren, und mehr oder weniger widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Atmosphärilien und undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase.

Bezüglich der Zusammensetzung der Gläser gelangte bereits 1830 *Dumas* zu dem Resultate, manche Glassorten des Handels näherten sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}Na^2\\K^2\end{matrix}\right\}O . 3SiO^2 + CaO . 3SiO^2$, betrachtete aber das Glas nicht als einheitliche chemische Verbindung, sondern als „unbestimmtes Gemenge bestimmter Silicate“. *Benrath*, der mit Recht diese Auffassung einer gewissen Erweiterung

bedürftig erachtet, wenn sie den heutigen Erfahrungen gerecht werden solle, sagt nun: „Vergegenwärtigt man sich, dass der Gehalt an Kieselsäure in den Gläsern des Handels ein sehr schwankender, und dass von dieser Säure in das Glas bei hoher Temperatur mehr aufgenommen wird, als bei allmählichem Abgehen der letztern in ihm zurückgehalten zu werden vermag, dass ferner auch feldspathartige Massen von schmelzendem Glase aufgenommen und gelegentlich wieder abgeschieden werden, endlich auch Sulfate, Phosphate, Borate, Metalloxyde und Metalle (Gold) in die Konstitution des Glases überzugehen vermögen, so lassen diese Thatsachen kaum eine andere Erklärung als die zu, die Gläser des Handels seien rasch erstarrte Lösungen, nicht nur von verschiedenen Silicaten in einander, sondern ebenso auch Lösungen basischer Oxyde, oder der Kieselsäure, vorkommenden Falls auch anderweitiger Salze und Metalle, in geschmolzenem Silicat". „Ist nun aber auch das Glas nicht als einheitliche chemische Verbindung aufzufassen, so ist damit nicht gesagt, dass das relative Verhältnis seiner Einzelbestandteile gleichgiltig sei. Einer Erhöhung des Kieselsäuregehaltes im Glase entspricht nach alter Hüttenerfahrung, die auch durch *Berthiers* Untersuchungen bestätigt wurde, ein Steigen der Strengflüssigkeit und der Härte, bei gleichzeitig steigender Sprödigkeit des Produktes. Erhöhung des Kalkgehaltes, auf Kosten des Alkalis, macht dagegen neben Strengflüssigkeit und Härte zugleich auch die Resistenzfähigkeit gegen chemische Agentien und die Elastizität steigen. Influiert nun aber, wie schon aus dem Angeführten ersichtlich, das relative Verhältnis der Einzelbestandteile auf die Eigenschaften des Produktes, so ist es für die Theorie wie Praxis des Glashüttenwesens von grösstem Interesse, sich davon zu überzeugen, ob es ein Glas gibt, das den verschiedenen Anforderungen der einzelnen Zweige der Glasfabrikation zu entsprechen vermag, das somit als „Normalglas" angesehen werden könnte, und zeigt sich, dass solches der Fall, die Zusammensetzung desselben festzustellen."

Indem er nun die bisher bekannt gewordenen Analysen verschiedener Gläser überblickt, scheidet er zunächst die anerkannt schlechten Gläser aus, ebenso vorläufig diejenigen sehr komplizierter Zusammensetzung, so manche ordinäre Bouteillengläser, und zeigt dann, dass die Alkalikalkgläser sich in zwei Gruppen scheiden lassen. Es folgen hier die von ihm zusammengestellten Analysen zunächst der ersten Gruppe, meist Produkte der Tafelglasfabrikation:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO^2	73,00	72,31	72,12	71,90	71,56	71,31	70,71
Na^2O	11,50	11,42	12,23	13,10	12,97	13,00	13,25
K^2O	—	—	—	—	—	—	—
CaO	15,50	14,96	14,82	13,60	13,27	13,24	13,38
MgO	—	—	—	—	—	—	—
Al^2O^3	— }						
Fe^2O^3	— }	0,81	0,50	1,40	1,29	0,83	1,92

	8.	9.	10.	11.	12.	13.
SiO^2	72,90	68,60	62,80	73,13	72,10	69,40
Na^2O	12,45	8,10	—	3,07	12,40	—
K^2O	—	6,90	22,10	11,49	—	11,80
CaO	13,26	11,90	12,50	10,43	15,50	9,20
MgO	—	2,10	—	0,26	—	—
Al^2O^3	1,93	0,3	2,60	0,13	—	9,60
Fe^2O^3		1,2		0,30	—	

1) Spiegelglas von St. Gobain mittlerer Zusammensetzung; *Péligot.* 2) Ditto von Münsterbusch (Stolberg bei Aachen); *Jäckel.* 3) Ditto, ebendaher, Mittel; *Benrath.* 4) Fensterglas, französisches; *Péligot.* 5) Ditto der Fabrik Rhenania; 6) Ditto von Gérard in Charleroi; 7) Ditto I. Sorte von Gebr. Chance, Birmingham; 8) Ditto II. Sorte ebendaher; 5—8 *Benrath.* 9) Ditto, venetianisches; *Berthier.* 10) Ditto, deutsches; *Dumas.* 11) Weisshohlglas, böhmisches; *Stein.* 12) Ditto, französisches; *Pélouze.* 13) Schleifglas, böhmisches; *Dumas.*

Zur zweiten Gruppe gehören folgende Gläser:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO^2	78,68	77,90	78,72	72,00	76,00	78,39
Na^2O	12,54	12,35	12,92	17,00	16,00	13,91
K^2O	—	1,72	—	—	—	—
CaO	6,09	4,85	6,51	6,50	7,00	7,10
$Al^2O^3+Fe^2O^3+MnO$	2,68	3,59	1.65	4,50	1,00	0,60

	7.	8.	9.	10.	11.
SiO^2	72,07	74,71	71,27	74,72	72,30
Na^2O	18,43	15,74	20,10	15,01	16,89
K^2O	—	—	—	—	—
CaO	8,96	8,77	8,14	8,87	8,34
$Al^2O^3+Fe^2O^3+MnO$	0,54	0,78	1,98	1,26	2,42.

1) 2) Gegossenes Spiegelglas, englisches; *Mayer* und *Brazier.* 3) Gegossenes Spiegelglas, von Münsterbusch, älteres; *Benrath.* 4) Weisshohlglas, französisches; *Berthier.* 5) Ditto; *Péligot.* 6) Ditto, bayr. Wald; 7) Medizinglas, rheinisches; 8) Weisshohlglas, russisches; 9) Fensterglas von Widder bei St. Petersburg; 6—9 *Benrath.* 10) Fensterglas, schlesisches und 11) ditto von Zwickau; 10 u. 11 *Siegwart.* (Bemerkt sei, dass hieher auch fast alle antiken Gläser gehören.)

Die Zusammensetzungen der Objekte der ersten Gruppe sind im Ganzen namentlich in Betreff des Verhältnisses Kalk : Alkali so nahe übereinstimmend, dass sich brauchbare Mittelwerte aus ihnen würden bilden lassen. Diesen Gläsern steht die zweite Gruppe gegenüber, deren Gläser oft höheren Kieselsäuregehalt bei durchgehend bedeutend niederem Kalkgehalte aufweisen, aber auch grosse Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung zeigen. „Schmelz- und verarbeitbar sind zwar sowohl die kalkreichen als die vorwiegend Natron als Basis enthaltenden Gläser; die erforderliche Härte lässt sich auch diesen letzteren geben, nicht aber die infolge allmählicheren Erstarrens den kalkreichen Gläsern eigene Bildsamkeit, die grössere Elastizität, die sie mechanischen Einflüssen wie plötzlichem Temperaturwechsel gegenüber haltbarer macht und der höhere Glanz. Kommt hiezu noch die durch *Pelouze's* wie meine (*Benrath's*) Versuche konstatierte, grössere Resistenzfähigkeit der durch die angeführten Eigenschaften sich schon vorteilhaft auszeichnenden kalkreichen Gläser gegen chemische Agentien, so fällt die Entscheidung unzweifelhaft zu Gunsten der letzteren aus".

Die angeführten Zusammensetzungen können nun als Näherungswerte an die „normale" Zusammensetzung des Glases angesehen werden, und es ergibt sich aus *Benrath's* Schlüssen, dass gewöhnliches gutes Glas der Formel $x(\overset{\prime}{R}^2O \,.\, 3SiO^2) \,.\, y(\overset{\prime\prime}{R}O \,.\, 3SiO^2)$ entspricht und dass bei den besseren Glassorten y : y = 1 : 1 ist oder doch innerhalb der Grenzen x : y = 5 : 7 bleibt (von welcher Zusammensetzung nur die optischen Gläser eine Ausnahme bilden). In dieser Formel ist $\overset{\prime\prime}{R}^2O = Na^2O$, K^2O, Li^2O, Tl^2O und $\overset{\prime\prime}{R}O = CaO$, MgO, BaO, SrO, PbO etc., d. h. es kann Natron durch Kali u. s. w., Kalk durch Bleioxyd u. s. w. ersetzt werden, was freilich dann wieder die Eigenschaften des Glases beeinflusst.

Für die Alkalibleigläser, wenigstens den sog. Bleikrystall, ergeben sich, wo nicht z. B. wie für optische Gläser, behufs Erhöhung des spezif. Gewichts und des Brechungsvermögens, ein Maximum an Bleioxyd verlangt wird, ähnliche Regelmässigkeiten, und beschränke ich mich darauf, nach *Benrath* einige Analysen zu geben.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO^2	61,0	51,4	51,1	50,18	54, 2	57,5	51,93
K^2O	6,0	9,4	7,6	11,62	9,20	9,0	13,67
Na^2O	—	—	1,7	—	0, 9	1,0	—
PbO	33,0	37,4	38,3	38,11	34,6	32,5	33,28
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	—	2,0	1,3	0,04	0, 5	—	—

1) Krystall von Vonèche; *Salvétat.* 2) Kr. von Newcastle; *Berthier.*

3) Kr. von Baccarat; *Salvétat.* 4) ebendaher; *Benrath.* 5) Kr. von Choisy-le-Roi und 6) englischer Krystall; *Salvétat.* 7) Englischer Kr.; *Berthier.*

Ausser diesen wesentlichen Bestandteilen finden sich nun gewöhnlich Thonerde und Eisenoxyd in den Gläsern und zwar besonders im ordinären Hohlglas (Bouteillenglas). Hier ist wahrscheinlich die Thonerde nicht als Basis, sondern als Säure vorhanden, die Gläser enthalten in der glasigen Grundmasse die Thonerde als Calciumaluminat, $Al^2Ca^3O^6$, vielleicht aber auch als Silicat von der Zusammensetzung des Thongranates. Für eine von *A. Frank* untersuchte Rheinweinflasche von braunem *Siemens*'schen Glase mit 56,66% SiO^2, 10,25% Al^2O^3, 1,25% Fe^2O^3, 7,55% MnO, 13,94% CaO, 10,35% Na^2O, ergibt sich z. B., bei Einsetzung der äquivalenten Menge Kalk für das Manganoxydul und Nichtberücksichtigung des Eisenoxydes:

		Zusammensetzung der Grundmasse		Molekularverhältnis
Grundmasse	70,02	SiO^2	80,92	6
Calciumaluminat	27,13	Na^2O	14,78	1,1
		CaO	4,30	0,3
Grundmasse	51,93	SiO^2	74,27	6
Granat	45,22	Na^2O	19,93	1,5
		CaO	5,80	0,5.

Für andere Bestandteile kommt teils chemische Bindung (Eintritt ins Silicat), teils mechanische Lösung in Betracht, letzteres z. B. für die dem Glassatz beigemischte Knochenasche, für den Kryolithzusatz, für die beim Borsäurezusatz sich bildenden Borate u. s. w. — Von Bouteillenglas (Grünglas) seien nach *Schüler* (*Knapp*, chem. Technologie) folgende Analysen gegeben:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO^2	66,04	65,57	64,75	63,34	62,21	61,35
Fe^2O^3	2,78	2,81	2,81	4,42	6,10	5,51
Mn^2O^3	—	0,28	—	—	—	—
Al^2O^3	2,65	3,34	0,63	4,72	1,16	3,67
CaO	22,88	20,42	25,76	21,34	22,93	24,66
Na^2O	2,83	4,86	3,66	4,17	5,69	2,80
K^2O	2,82	2,72	2,39	2,01	1,91	2,01.

1) Flaschenglas von Montplaisir; 2) von Bechelbach; 3) von Vaurrot; 4) von Sulzbach; 5) von Trelon; 6) von Follembray.

Eigenschaften. a) **Widerstandsfähigkeit.** Bei Besprechung der Eigenschaften der Gläser betrachten wir zunächst die Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einwirkung, da sich gerade hier

die Berechtigung der Aufstellung eines Normalglases am deutlichsten ergibt. Gutes Glas soll den Einflüssen der Atmosphärilien, dann den chemischen Agentien (mit Ausnahme der Flusssäure selbstverständlich) möglichst widerstehen. Betrachten wir zunächst den Einfluss von Luft und Feuchtigkeit, so finden wir, dass kein Glas absolut widerstandsfähig ist, alle Gläser „erblinden" allmählich oder werden „matt", büssen Glanz und Durchsichtigkeit ein: es werden Alkalien herausgelöst und die zurückbleibende Kieselsäure der äusseren Schichten lagert sich in Schüppchen oder als Haut ab und beeinflusst dadurch die Lichtbrechung in der Art, dass die Scheiben irisierend werden; oder es blättert die äussere Schicht ganz ab und die Scheiben werden matt. Hiezu trägt auch die Kohlensäure der Luft bei, die zersetzend auf das Glas wirkt. Heisses Wasser wirkt energischer als kaltes; bei hoher Temperatur und unter Druck wird das Glas allmählich völlig zersetzt.

Am raschesten werden nach *Weber* Gläser mit zu hohem Alkaligehalt zersetzt. *Mylius* und *Förster* untersuchten das Verhalten verschiedener Gläser zu Wasser und kamen zu folgenden Schlüssen:

1) Wasserglas zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Teil je nach Zeit, Konzentration und Temperatur durch das Wasser hydratisiert und dadurch gelöst wird.

2) Die Kaligläser sind bei weitem löslicher als die Natrongläser, die Unterschiede schwinden aber in dem Masse, als die Gläser reicher an Kalk werden.

3) Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure, als durch den Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilicaten von Kalk und Natron oder Kali bedingt.

4) In heissem Wasser sind die bleihaltigen Flintgläser von allen Glassorten am wenigsten löslich.

5) Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden.

Bezüglich der Angreifbarkeit von Glaspulver durch Wasser erhielten sie bei 5stündiger Einwirkung von 70 g Wasser auf cca 20 g Glaspulver von Sandkorngrösse folgende Zahlen:

Zusammensetzung des Glases	Hievon gelöst
$6SiO^2 . Na^2O . CaO$	7,4 mg
$6SiO^2\ 1^1/_2Na^2O . ^1/_2CaO$	42,4 mg
$6SiO^2\ 1^3/_4Na^2O . ^1/_4CaO$	507,6 mg
$6SiO^2 . 2Na^2O$	2987 mg

Ein Glas ist um so angreifbarer, je mehr Alkali im Verhältnis zum Kalk es hat bei gleichbleibendem Kieselsäuregehalt.

Schwarz fand bei 24st. Digerieren von gepulvertem Glase mit 9 T. 10% Salzsäure bei cca 40°, dass gelöst wurden von einem Glas mit

$6SiO^2 . Na^2O . CaO$	0,15 %
$6SiO^2 . K^2O . CaO$	0,33 „
$6SiO^2 . \frac{1}{2}Na^2O . \frac{1}{2}K^2O . CaO$	0,17 „
$5SiO^2 . Na^2O . CaO$	0,58 „
$5SiO^2 . \frac{1}{2}Na^2O . \frac{1}{2}K^2O . CaO$	1, 0 „
$4SiO^2 . K^2O . CaO$	7, 7 „
$3SiO^2 . K^2O . CaO$	45, 2 „ .

Es nimmt also die Widerstandsfähigkeit eines Glases mit fallendem Kieselsäuregehalt ab. Der Steigerung des Kieselsäuregehaltes stellt aber die Schwerschmelzbarkeit zu kieselsäurereicher Gläser Grenzen für die Fabrikation entgegen, ebenso auch einer Steigerung des Kalkes im Verhältnisse zum Alkali, und es liegen die besten Gläser bei Alkalikalkgläsern eben beim „Normalglas“ $\left(\begin{matrix}Na^2\\K^2\end{matrix}\right\}O . 3\ SiO^2 + CaO . 3SiO^2)$. Ob Kali oder Natron überwiegt, ist ziemlich gleichgültig; die böhmischen Gläser verdanken ihre Widerstandsfähigkeit (und Strengflüssigkeit) wesentlich dem hohen Kieselsäuregehalte.

Mehr noch, als durch Wasser, wird Glas durch Säuren und besonders durch Alkalien angegriffen. Ueber die Anforderungen, denen Glas für chemische Zwecke entsprechen soll, haben besonders *Weber*, *Kohlrausch*, *Förster* etc. gearbeitet. — Ueber die Aenderung der Färbung des Glases, das Grün- und Violettwerden weissen Glases s. sp.!

b) **Verhalten bei hoher Temperatur und beim Erkalten.** Bei sehr hoher Temperatur, weit über dem Schmelzpunkt bildet Glas eine leichtflüssige Masse, die zwar nicht der Verarbeitung, aber der Reinigung des Glases, dem Abscheiden von Ungelöstem und dem Entweichen der Gase günstig ist. Sinkt die Temperatur, so wird das Glas dickflüssiger und allmählich so zähe, dass es sich mit der Glaspfeife aufnehmen und durch Blasen formen lässt. Die Art des Erkaltens ist nun für die Eigenschaften des Glases von Wichtigkeit. Nur bei vorsichtiger langsamer Abkühlung wird das Glas elastisch; bei zu rascher Abkühlung wird es spröde und zerbrechlich. Man kühlt deshalb die geformten Glasgegenstände stets langsam in einem Kühlofen ab, dessen Temperatur vor dem Eintragen dem Erstarrungspunkte des Glases sich nähert und nur ganz allmählich sinkt, oder in dem (bei den Kanalöfen) die Waren aus der heissesten in immer kältere Zonen wandern.

Tropft man geschmolzenes Glas in kaltes Wasser, so erhält man die sog. G l a s t h r ä n e n, die bei der geringsten Verletzung in Stückchen zerspringen: die Oberfläche des glühenden Glastropfens erstarrt im

kalten Wasser plötzlich, während die innere Masse noch flüssig ist; diese erstarrt allmählich auch, aber die Glasteilchen sind an der Kontraktion verhindert, da die äussere Schicht schon fest geworden ist. Es ist also grosse Spannung vorhanden und bei der Verletzung der Oberfläche, beim Abbrechen der dünnen Spitze der Thräne, löst sich diese Spannung plötzlich aus. Aehnlich verhalten sich die sog. Bologneser Fläschchen, kleine, dicke rasch durch Hin- und Herschwenken gekühlte Kölbchen, die schon durch ein hineinfallendes Steinchen zerbrochen werden infolge der grossen Spannung. Es entsteht eben durch zu schnelles Abkühlen „Hartglas".

De la Bastie machte von dieser Eigentümlichkeit 1874 zur Herstellung seines verre trempé (Hartglas) Gebrauch; er taucht das zum Rotglühen erhitzte Glas in ein Bad von geschmolzenem Fett oder Oel von bestimmter, nach Form, Grösse und Wandstärke der zu härtenden Stücke verschieden hoher Temperatur und lässt dann im Bade erkalten. So getemperte Stücke können gestossen und geworfen werden, ohne zu zerbrechen, besitzen grosse Härte und Festigkeit, vertragen schroffen Temperaturwechsel, allein — und dies ist der Grund gewesen, weshalb sich die ursprünglichen, übergrossen Hoffnungen nicht erfüllten — sie vertragen nicht die geringste äussere Verletzung, lassen sich nicht schneiden, noch schleifen, zerspringen beim Auffallen auf scharfkantige Gegenstände und oft auch freiwillig, zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit, in kleinste Stückchen. — Von diesem Hart- oder Vulcanglas ist zu unterscheiden *Siemens'* Presshartglas, dessen Herstellung zwar auch auf plötzlicher Abkühlung beruht, aber auf andere Weise, durch Pressen zwischen rasch kühlenden Thon- oder Metallformen erfolgt. Das zu härtende Glas wird bis zum Weichwerden angewärmt; am besten lassen sich Glasplatten verwenden, da sie gleiche Wandstärke besitzen. — *Schott's* Verbundglas ist auch eine Art Hartglas, aber durch zweckmässige Verschmelzung von zwei oder drei Glasarten von bestimmten Ausdehnungskoeffizienten gewonnen. Die Spannungszustände sind ähnliche, wie im Hartglase. Wird ein Hohlkörper an der Luft rasch abgekühlt, so ist die Aussenhaut schon kalt und erhärtet, während das Innere noch in weichem Zustande sich befindet. Die nachfolgende Kontraktion der Innenschicht ist grösser, als die der Aussenschicht; erstere wird sich in Dehnung, letztere in Kompression befinden. Das Glas wird aussen resistent, innen dagegen empfindlich gegen Verletzungen sein. Um nun den Kompressionszustand der äusseren Schicht des Hartglases und damit seine Widerstandsfähigkeit zu erreichen, kann man sich statt des Ab-

kühlens an der Luft auch des Ueberfangens (s. sp.) mit einem Glase von geringerem Ausdehnungskoeffizienten bedienen. Solches Glas ist gegen schroffe Temperaturwechsel äusserst wenig empfindlich.

Lässt man Glas zu langsam erkalten und hält es zu lange bei hoher, dem Schmelzpunkt naher Temperatur, so findet Entglasung statt; ein Teil der Silicate scheidet sich krystallinisch aus, wobei er sich häufig zu kugeligen Massen zusammenlagert. Das Glas wird matt und undurchsichtig, an Porzellan erinnernd, wie auch *Réaumur* auf diesem Wege vom Glas zum Porzellan zu kommen gedachte (s. pag. 347). Ueber den Grund des Entglasens sind die verschiedensten Annahmen gemacht worden: Verflüchtigung von Alkali, zu hoher Gehalt an Kieselsäure und Magnesia oder an Kalk etc. Wahrscheinlich handelt es sich einfach darum, dass bei der langen Dauer des erweichten Zustandes die Silicate teilweise zum Krystallisieren kommen, während sie sonst durch das rasche Erstarren der Masse daran verhindert werden. Ich möchte nur an die Analogie bei der Graphitabscheidung in Roheisen erinnern, wo bei rascher Abkühlung weisses, bei langsamer Abkühlung graues Eisen entsteht (vgl. Hartguss!), und an die Saigerungs- und Entmischungserscheinungen bei Legierungen. (Uebrigens sind auch im gewöhnlichen amorphen Glase Krystalle gefunden worden; sie lassen sich durch Flussspath und Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen frei legen.)

c) **Sonstige Eigenschaften.** Die Härte des Glases hängt wesentlich von seiner Zusammensetzung ab: am härtesten sind Kaligläser, dann folgen Natrongläser, am weichsten sind Bleigläser; kieselsäurereiche Gläser sind härter, als kieselsäurearme. Doch ist auch die Bearbeitung von Einfluss (s. o.). — Das spez. Gewicht des Glases ist gleichfalls von der Zusammensetzung abhängig. *Dumas* gibt folgende Zahlen:

Böhmisches Glas	2,396	Fensterglas	2,642
Kronglas	2,487	Flaschenglas	2,732
Spiegelglas von St. Gobain	2,488	Krystallglas	2,900—3,255
„ von Cherbourg	2,506	Flintglas	3,300—3,600.

Das sp. Gew. des „Normalglases“ ist 2,48. *Fraunhofer* stellte Flintglas für optische Zwecke her vom spez. G. 3,77, *Faraday* solches mit Borsäure vom spez. G. 5,44, *Lamy* Thalliumbleigläser von 4,235—5,625. — Ausser der Zusammensetzung ist auch die Art der Kühlung von Einfluss: langsam gekühlte Gläser sind spezifisch schwerer. — Glas ist ein schlechter Leiter der Elektrizität. Die Brechung und Zerstreuung des Lichtes ist von der Zusammensetzung des Glases abhängig, sie ist bei Flintgläsern dem Bleigehalt proportional.

Rohmaterialien; Satz und Gemenge. Betrachten wir die Rohmaterialien der Glasindustrie, so ist zunächst die Kieselsäure zu erwähnen, die in Form von Sand, Kieselguhr, Feuerstein, Quarz etc., dann in Form von Silicaten in grösster Menge vorkommt, die aber als reine Kieselsäure, besonders als reiner Sand, möglichst frei von Eisenoxyd, hoch geschätzt und von weit her beigeholt wird. Von deutschen Lagern sei das Sandlager von Nivelstein oder Herzogenrath bei Aachen erwähnt, das fast chemisch reinen Sand liefert mit

SiO^2	999,75	CaO	0,10
Al^2O^3 u. Fe^2O^3	0,09	MgO	0,06

in 1000 Teilen. Solche Sande sind für die Feinglashütten zur Fabrikation farblosen Glases hochgeschätzt und werden selbst aus Australien bezogen. Der Sand wird gewaschen, um Staubsand und Thon zu entfernen, dann „gebrannt", d. h. geglüht zur Trocknung und zur Zerstörung organischer Substanz und zur Oxydation von Eisenoxydul zu Oxyd. Feuerstein und Quarz werden nach dem „Abschrecken" gepulvert.

Als Alkalien werden verwendet die Carbonate und die Sulfate, für Kali kommt also Potasche, seltener das Sulfat in Betracht, für Natron kalz. Soda und Sulfat. Das billigere von letzteren ist das Sulfat; für feineres Glas werden eisenfreie Sorten verwendet. Bei seiner Verwendung wird Kohle zugeschlagen; die Umsetzung mit der Kieselsäure erfolgt dann nach der Gleichung

$$2SO^4Na^2 + 6SiO^2 + C = 2(Na^2O \, . \, 3SiO^2) + 2SO^2 + CO^2.$$

Ueberschuss an Kohle ist zu vermeiden, da sonst Schwefelnatrium entsteht und die Gläser gelb bis braun färbt. (Etwa gebildetes Schwefelnatrium wäre durch Oxydationsmittel zu entfernen.) — Um auch Kochsalz, das von Kieselsäure nur bei Gegenwart von Luft oder Wasserdampf (unter Entbindung von Chlor oder Salzsäure) zerlegt wird, benutzen zu können, hat *Ungerer* vorgeschlagen zuerst Natriumsilicat neben Chlor aus Kochsalz und Kieselsäure zu erzeugen.

Kalk wird als Kalkstein, $CaCO^3$, oder gebrannter und gelöschter Kalk, $Ca(OH)^2$, verwendet. Vom Carbonat verwendet man für bessere Sorten eisenfreien Marmor, für geringere Kreide und Kalkstein. Als Flussmittel wird für Grünglas zuweilen Flussspath zugesetzt; phosphors. Kalk findet als Knochenasche Verwendung, um Glas milchweiss zu färben. Thoniger Mergel bringt Thonerde in den Glasfluss; für thonreiche Gläser finden auch Silicate Verwendung, z. B. Feldspath, Porphyr, Basalt, Lava etc. Zuweilen wird Kryolith

oder Natriumaluminat für Milchglas (Kryolithglas, hot cast porcelain) zugesetzt. Bei ordinären Gläsern werden auch Glasabfälle (Bruchglas, Herdglas) mit verschmolzen; sie erleichtern das Einschmelzen.

Bleioxyde besitzen für die Darstellung des Krystalls und Flintglases Bedeutung; benutzt wird besonders die Mennige. Diese gibt Sauerstoff ab und wirkt oxydierend, was von Vorteil ist: durch reduzierende Substanzen (Staub, Kohle, Ofengase) würde sonst leicht Blei reduziert werden und könnte das Glas schwärzen. Das billigere Bleioxyd wird nur selten benutzt.

Hier sei, ehe wir zu den übrigen Rohmaterialien übergehen, Einiges eingeschaltet über die Schmelzbarkeit der obigen Basen entsprechenden Silicate. Die Schmelzbarkeit des Doppelsilicates Glas wird durch den Grad der Schmelzbarkeit der es zusammensetzenden Silicate beeinflusst. Am leichtesten schmelzbar sind die Natron- und Kalisilicate, um so leichter, je höher der Alkaligehalt, und dann die Kalisilicate schwerer schmelzbar als die Natronsilicate. Die Kalksilicate sind weit schwerer schmelzbar, als die Alkalisilicate, die Magnesiasilicate nicht leichter schmelzbar als die Kalksilicate, Thonerdesilicate noch feuerbeständiger. Die Eisen- und Mangansilicate sind leichter schmelzbar als die Kalksilicate; Bleioxydsilicate schmelzen bei verhältnismässig niederer Temperatur. Steigerung des Gehaltes an Kieselsäure macht schwerschmelzbarer, während durch Vermehrung der Basen der Schmelzpunkt erniedrigt wird.

Natronsilicate besitzen bessern Glanz als Kalisilicate, färben aber bläulichgrün; Kalisilicate sind farblos. Kalk macht das Glas härter und erteilt ihm schönen Glanz ohne Färbung. Bleigläser sind weich, von hohem Glanz, farblos und stark lichtbrechend. Eisenoxydulsilicat färbt grün, Oxydsilicat gelb, Manganoxydulsilicat ist farblos. Zur Entfärbung von durch Eisen grün gefärbtem Glas setzt man beim Schmelzen eisenfreien Braunstein (Glasmacherseife) zu; das grünliche Eisenoxydulsilicat wird zu (weniger stark gefärbtem) gelbem Oxydsilicat oxydiert und es entsteht neben farblosem Manganoxydulsilicat violettes Oxydsilicat. Gelb und violett sind komplementär, lassen also in richtiger Mischung das Glas farblos erscheinen. Schwächer grün gefärbte Gläser kann man durch einfache Oxydation des Eisenoxydulsilicates zu Oxydsilicat farblos resp. schwachgelb machen. — Hier sei eingeschaltet, dass bei langer Belichtung solcher entfärbter Scheiben das Eisenoxydsilicat wieder in Oxydulsilicat übergeht; mit Braunstein entfärbte Gläser werden dann bläulich violett (Mischfarbe von Grün und Violett),

durch einfache Oxydation entfärbte (schwachgelbe) Gläser wieder grün. — Zur Entfernung der durch Schwefelnatrium (s. o.) bedingten gelben bis bräunlichen Färbung oxydiert man mit Braunstein oder mit Salpeter oder bei besseren Gläsern mit Arsenik. Wird dem geschmolzenen Glas Arsenik zugesetzt, so oxydiert er das Sulfid und wird selbst zu Arsen reduziert; letzteres, ebenso ein Teil des Arseniks entweicht gasförmig und mischt und läutert das Glas.

Von sonstigen Rohmaterialien kommen noch in Betracht zunächst ausser Eisen- und Manganoxyden färbende Oxyde (s. sp.). Dann hat man Versuche angestellt, um den Kalk des Glases durch Baryt zu ersetzen und ein gut schmelzbares Barytkaliglas hergestellt. Zinkoxyd lässt sich ebenfalls dem Glase einverleiben; so enthält das Jenenser Thermometerglas (von *Abbé* und *Schott*), das keine Thermometerdepression zeigt, 7% ZnO (neben 7% CaO, 14% Na^2O, 0,2% Mn^2O^3, 2½% Al^2O^3, 67,3% SiO^2 u. 2% B^2O^3).

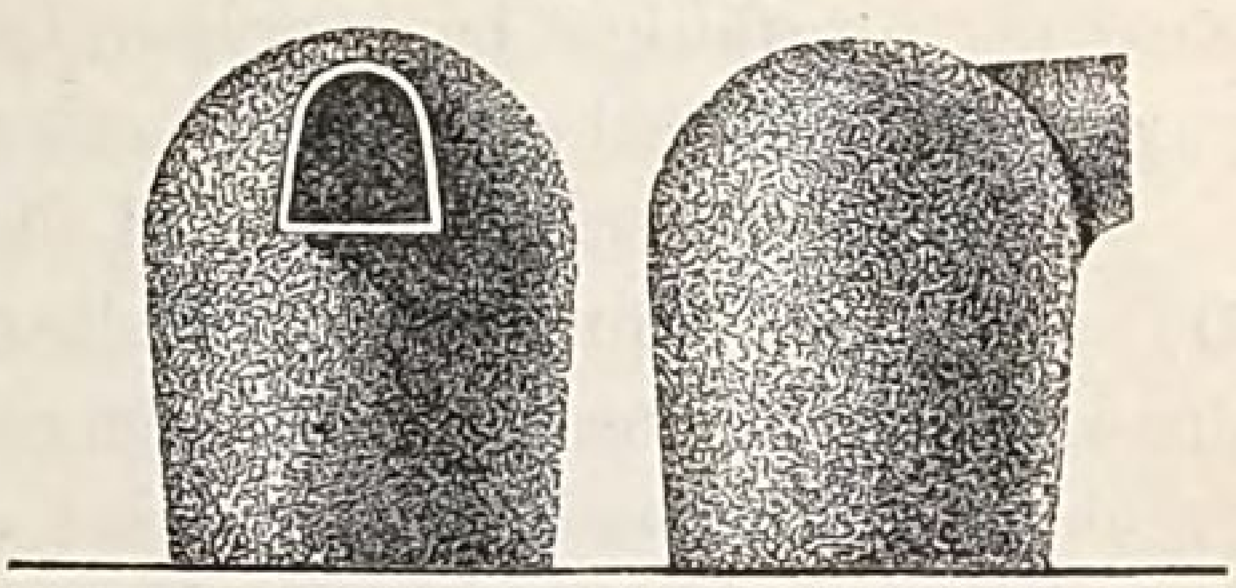
Der Satz, d. h. das Verhältnis der für bestimmte Glassorten erforderlichen Rohmaterialien, und das nach diesem Verhältnis hergestellte Gemenge wird vielfach geheim gehalten oder falsch angegeben. *Benrath* bemerkt hiezu, dass die Analyse im Stande ist, bis zu einem gewissen Grade und für praktische Zwecke völlig scharf genug, die Gemengeangaben zu kontrolieren, soweit sie den Kieselsäure- und Flussmittelgehalt (Kali, Natron, Kalk, Bleioxyd) betreffen. Abweichungen bedingt namentlich der Alkaligehalt, wegen der Verflüchtigung von Alkali beim Schmelzen. Angaben über Sätze sollen später gegeben werden; hier sei nur erwähnt, dass die Rohstoffe sorgfältig zerkleinert und gemischt werden.

Glashäfen und Oefen. Die Schmelzgefässe, in denen das Gemenge zu Glas verschmolzen wird, sind die Glashäfen, die auf der Hütte selbst von den Hafenmachern aus feuerfestem Thon angefertigt werden. Verwendet wird ein Gemenge von rohem und gebranntem Thon. Der Thon soll kieselsäurereich sein, damit er von dem schmelzenden Glase weniger angegriffen werde; gebrannten Thon (Chamotte und Hafenscherben) setzt man zu, um das Schwinden und Reissen zu verhindern. Diese Stoffe werden innig gemischt und dann aus der Masse der Hafen gebaut, d. h. meist von Hand geformt; er wird langsam (monatelang) getrocknet und vorsichtig im „Temperofen“ angewärmt. Vor dem Glasschmelzen wird er durch Einschmelzen von Glasbrocken innen mit einer Glaskruste überzogen („eingeglast“), um ihn gegen die Wirkung der zu schmelzenden Masse widerstandsfähiger zu machen. Ist der Hafen einmal im Betrieb, so darf er nicht mehr er-

kalten; die Dauer der Häfen ist meist kurz, zuweilen ¼ Jahr und darüber.

Verwendet werden kreisrunde oder ovale, unten etwas engere offene Häfen oder besonders in den auf Bleikrystall arbeitenden Hütten gedeckte Häfen (Fig. 66; *Benrath*, *Glasfabrikation*), die nach oben zu durch eine seitlich mit kurzem Halse versehene und durch diesen mit der Arbeitsöffnung des Ofens in Verbindung stehende Kuppel gegen den innern Ofenraum völlig abgeschlossen sind. Reduktionswirkungen der Ofengase werden so ausgeschlossen. — Während des Schmelzens des Glases sondert sich auf der Oberfläche der Schmelze Glasgalle aus (s. sp.); um nun Glas zum Verarbeiten rein entnehmen zu können, werden Thonringe aufgeworfen, deren Inneres von Galle frei gehalten wird und so die richtige Entnahme gestattet. Um dies zu umgehen und um kontinuierliches Schmelzen und Ausarbeiten des Glases zu ermöglichen, hat man in neuerer Zeit eigene Häfen konstruiert: Beim *Morlot*'schen Hafen ist eine bis nahe zum Boden reichende Querwand eingesetzt, der Hafen also in zwei am Boden kommunizierende Hälften geteilt, deren vorderer mit einer Kappe „gedeckt" ist. Das Gemenge wird in den offenen Teil eingetragen, beim Schmelzen sinkt das spezifisch schwerere Glas zu Boden, tritt in den gedeckten Teil, nimmt dort infolge der Deckung des Hafens niedere Temperatur und grössere Zähflüssigkeit an und wird dann durch den mit der Arbeitsöffnung kommunizierenden Ansatz entnommen. *Fr. Siemens* hat, da bei den *Morlot*'schen Häfen in der niedern Temperatur des gedeckten Teiles keine richtige Läuterung eintritt, den Glashafen in drei Teile geteilt, Schmelz-, Läuter- und gedeckten Arbeitsraum. *Nehse* und *Hirsch* verwenden getrennte Schmelz- und Arbeitshafen; der Schmelzhafen ist radial in drei Teile geteilt, die am Boden durch Oeffnungen kommunizieren; er steht etwas geneigt gegen den Arbeitshafen. In zwei Abteilungen wird der Satz eingetragen, das Glas fliesst dann in die dritte Abteilung, wo es eine Läuterung erfährt. Von hier fliesst es durch eine Schnauze in den Arbeitshafen, der seinerseits in eine Läuterabteilung und die eigentliche Arbeitsabteilung zerfällt.

Fig. 66.

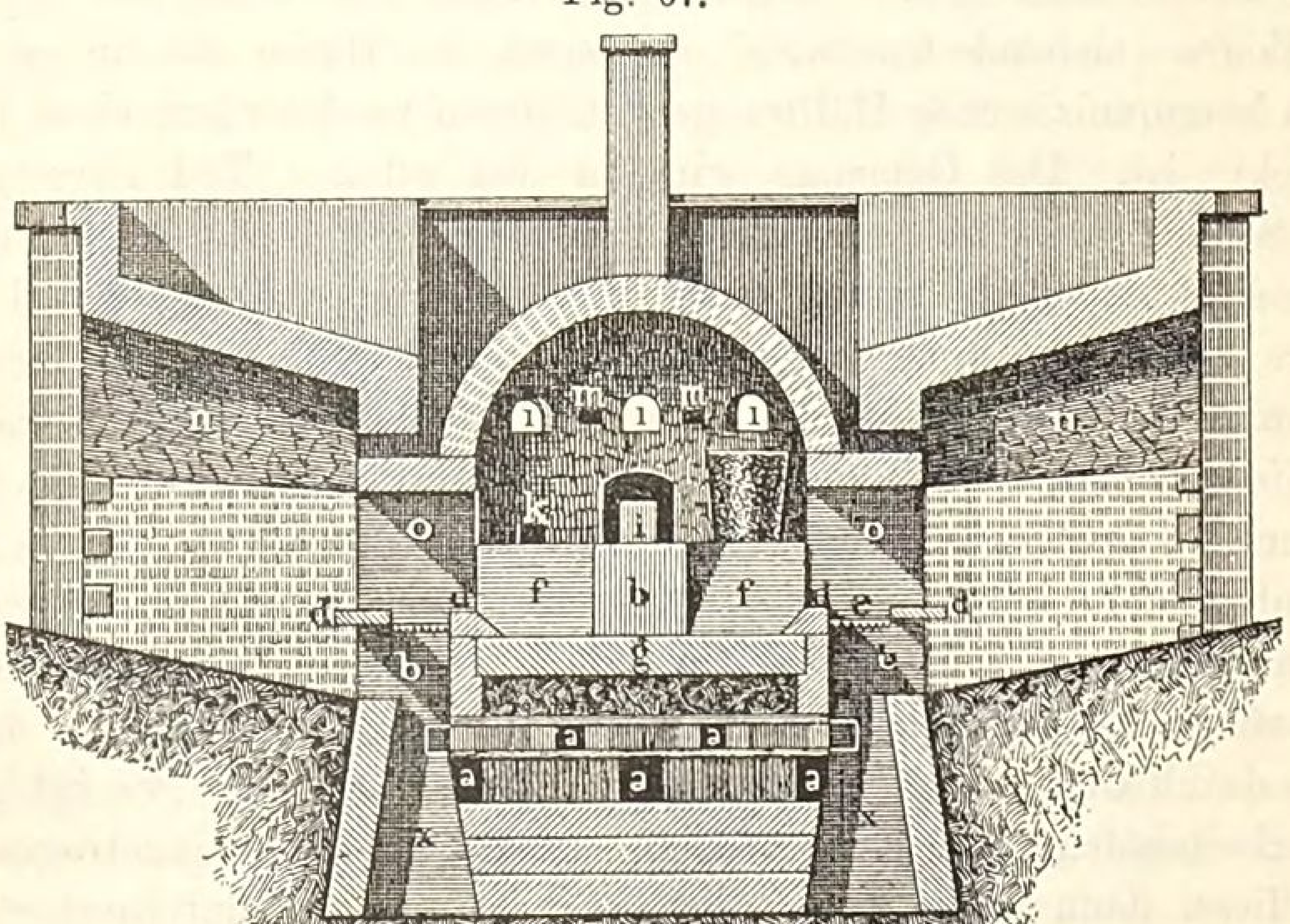


Die Oefen, in denen die Häfen erhitzt werden, sind auch aus „festem" Material zu erbauen, da sie gegen die hohe Temperatur (Weissglut), gegen die verdampfenden Alkalien und gegen ausfliessendes

Glas widerstandsfähig sein müssen. Während in früherer Zeit die Oefen aus Bruchsteinen gemauert oder aus Thon geschlagen und in einem Stück geformt wurden, werden sie jetzt aus lufttrockenen oder gebrannten Formsteinen aus feuerfestem Thon, in den Gewölben vielfach aus Dinasteinen (pag. 343) und in einzelnen Teilen aus Sandstein hergestellt; als Mörtel wird ein Thonsandmörtel benutzt. Die Dauer auch der sorgfältigst hergestellten Oefen ist sehr beschränkt, die „Campagne" muss oftschon nach ½ oder 1 Jahr eingestellt werden.

Bei den ältern Oefen, z. B. dem runden kleinen böhmischen Ofen, bei dem Holz auf einem Roste zur Verbrennung gelangt, stehen die Häfen um eine centrale Feuerung auf einer nahezu kreisrunden erhöhten Bank; andere Oefen sind oval oder viereckig konstruiert behufs besserer Ausnutzung des Feuers und die Bänke stehen rechts und links von der in der Längsrichtung angeordneten Feuerung. Die Heizgase steigen von unten zwischen den Bänken auf, werden von der Decke auf die Häfen zurückgeworfen, erwärmen sie so möglichst gleichmässig und entweichen seitlich nach den angebauten Nebenöfen. Einen Glasofen für Holzfeuerung, wie er besonders in Frankreich auf den Spiegelgiessereien üblich war, zeigt Fig. 67 *(Benrath, Glasfabrikation)*.

Fig. 67.



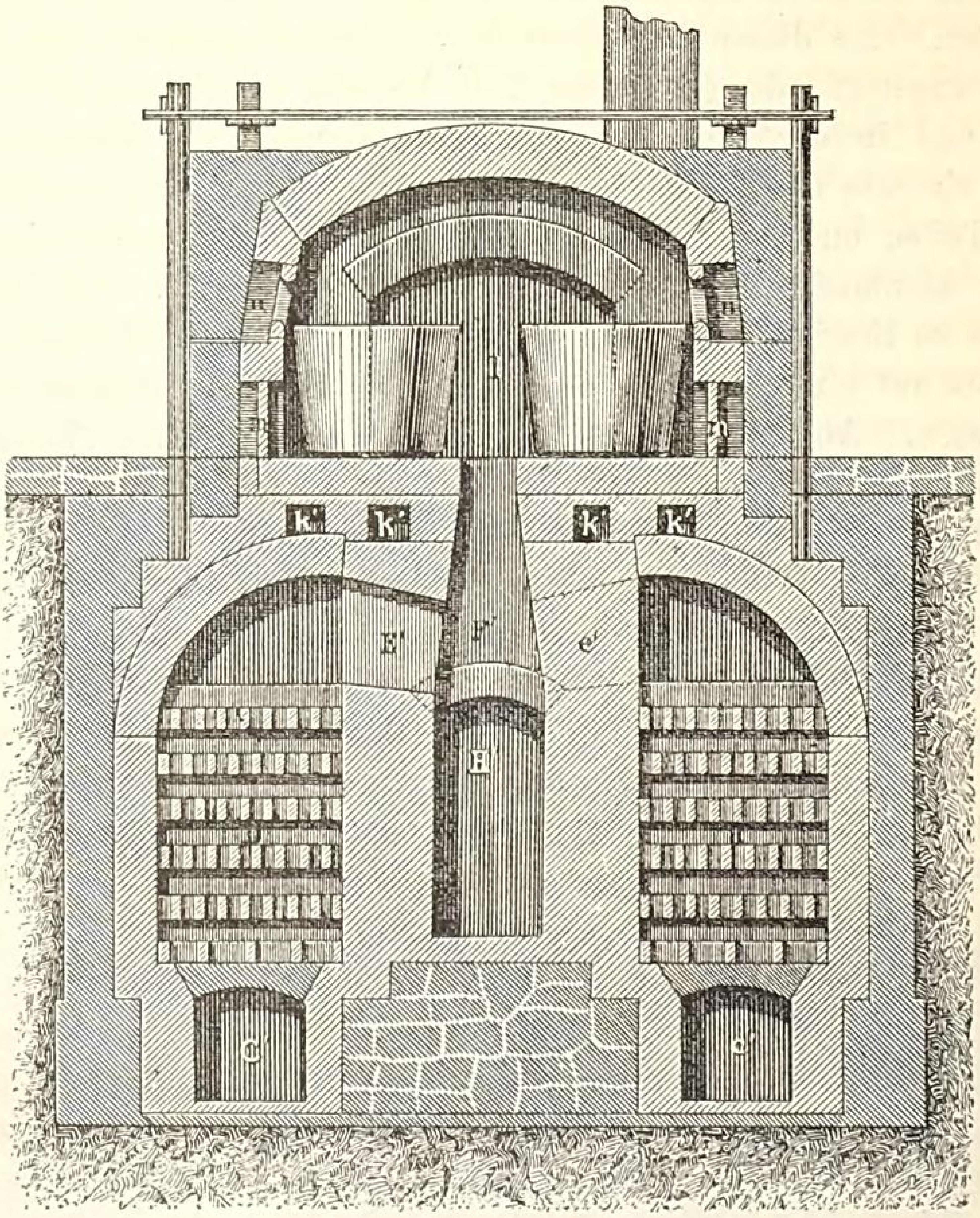
Ein aus Bruchsteinen errichtetes Fundament, mit Kanälen und Hohlräumen aa zur Abhaltung des Grundwassers und Beschränkung der Wärmeleitung nach unten, ist mit Sandsteinplatten g gedeckt, und auf diese sind zu beiden Seiten des Ofens die Bänke ff aufgesetzt, in deren

Mitte der den Ofen durchsetzende Schürkanal mit fester Sohle frei bleibt. Aussen an die Bänke schliesst sich die Umfassungsmauer des Ofens, auf der das Gewölbe, die „Kappe“, ruht. Die Heizung liegt ausserhalb des Schmelzraums an den von den Bänken nicht bestrichenen Ofenseiten. An diesen ist, schon in der Grundmauerung, der Aschenfall xx angelegt, dessen oberer Teil bb mit der Aussenluft kommuniziert und in der Höhe des Schürkanals durch die Thonplatten dd und die eisernen dichten Roste c geschlossen wird. Den Raum zwischen diesen Teilen und dem kleinen Schürgewölbe oo bildet die eigentliche Schüre; kommuniziert, wie ersichtlich, mit dem Ofen und ist, wenn der Ofen im Betrieb, durch das vorgesetzte Vorwandgestell oder „Hafenthor“ bis auf ein kleines Schürloch, durch das Holz aufgegeben wird, geschlossen. An den Schmelzofen schliessen Nebenöfen (Temperöfen, Vorwärmofen etc.) in den vier Ecken an; der Vorraum der Schüre, zwischen den Nebenöfen liegend, ist in Manneshöhe durch das „grosse Schürgewölbe“ nn, unter dem der Schürer seinen Platz hat, gedeckt.

Weniger gut, als Holz, erwiesen sich Steinkohlen als Feuerungsmaterial; sie wurden auf dem Rost verbrannt, gaben aber nur bei richtiger Behandlung die erforderliche lange Flamme. In neuerer Zeit ist man nun meist im Interesse einer richtigeren Ausnützung des Brennmaterials und der Abhitze zur Gasfeuerung mit Regenerativ- oder Recuperativeinrichtung übergegangen, besonders auf Anregung von *Fr. Siemens* hin, der auch die „freie Flammenentfaltung“ hier nutzbar machte (vgl. pag. 51). Einen *Siemens*'schen R e g e n e r a t i v g l a s o f e n gibt Fig. 68 (*Benrath*, *Glasfabrikation*). Es sei zunächst an das früher über Regenerativfeuerung Gesagte (pag. 50 ff.) erinnert und dann bezüglich der Abbildung Folgendes gegeben: Unten im Ofen liegen rechts und links die Regeneratoren D′ und d′, denen zwei weitere (hier nicht gezeichnete) D und d entsprechen, darunter die Gas- und Luftkanäle C′ und c′ (resp. C und c). Die links liegenden Regeneratoren D′ (und D) sind in die Gas-, die rechts liegenden d′ (und d) in die Luftzuführung des Ofens eingeschaltet. Steigen nun Luft und Gas durch Oeffnungen im Gewölbe der Kanäle aufwärts, so müssen sie den langen Weg durch die Partialzüge des die Regeneratoren erfüllenden Steinnetzwerkes nehmen und werden in Berührung mit letzteren erhitzt, bevor sie aus den Hälsen E′ und e′, deren jeder Regenerator zwei besitzt, in die durch Zwischenwände geteilten Feuerzüge F′ (und f′) der Ofensohle und aus diesen in den Schmelzraum eintreten. Die Feuerzüge sind nur seitlich durch Zwischenwände begrenzt, nach unten dagegen offen und kommunizieren hier sämmtlich

mit einer der zu beiden Seiten des Ofens zwischen den Regeneratoren gelegenen Kammern H′ (und H), den „Glastaschen“ zur Aufnahme des

Fig. 68.

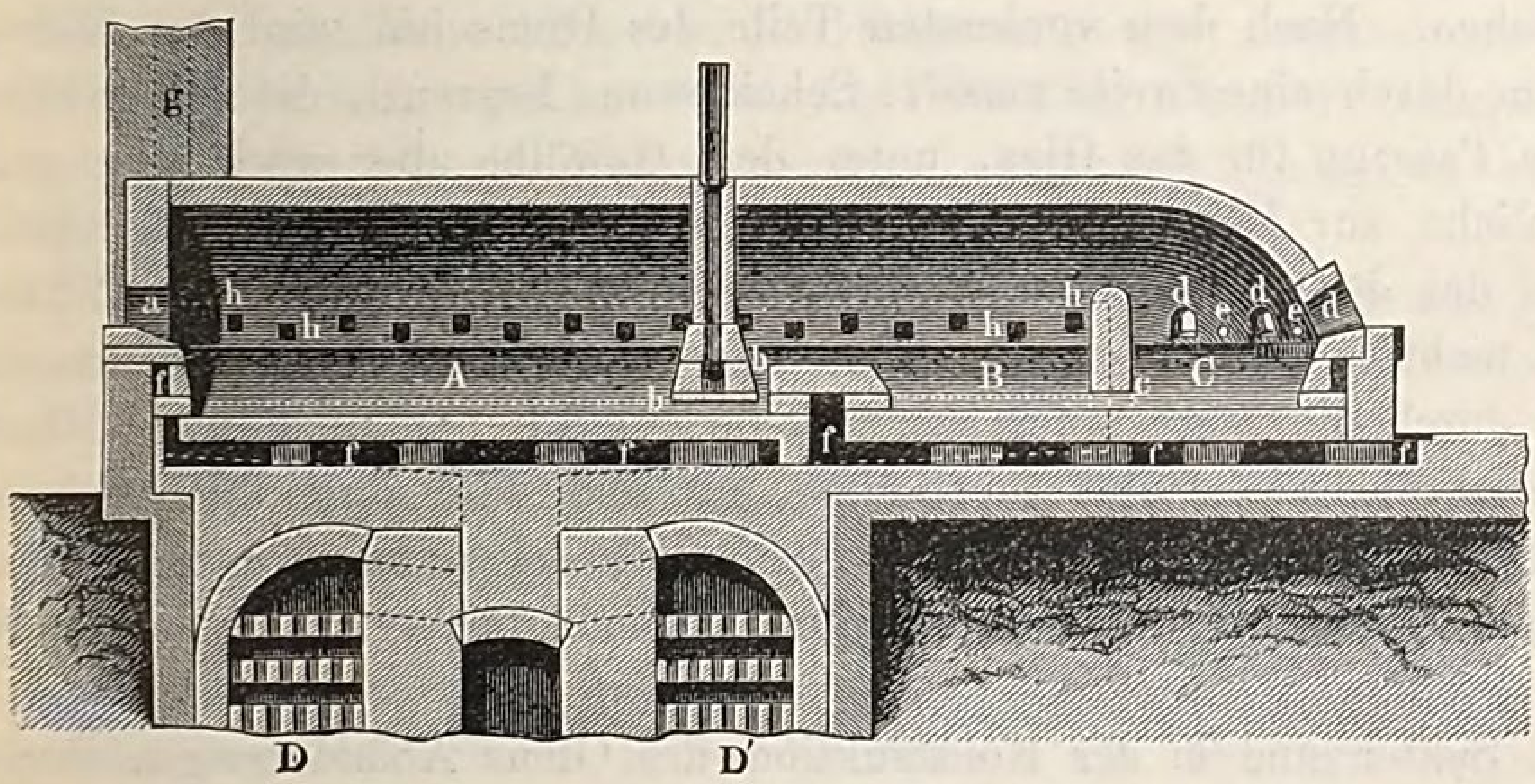


aus dem Schmelzraum abfliessenden Herdglases. Die Sohle des die Hafen enthaltenden Schmelzraumes, die auf den Ueberwölbungen der Regeneratoren ruht, ist eben; durch ihre Mauerung zieht ein Kanalsystem k′ (und k), dessen horizontale Leitungen, mit ihrem einen offenen Ende ausserhalb der Ofenmauerung beginnend, mit den andern in die an den beiden Breitseiten des Ofens errichteten Kamine münden. Der Zweck dieses Rohrsystems ist, Zirkulation kalter Luft innerhalb des Mauerwerks zu bewirken zur Erhaltung des Mauerwerks der Sohle und zur Unterstützung der Abkühlung des Ofens, resp. der Glasmasse vor der Ausarbeitung. An den Breitseiten des Schmelzraumes liegen die Hafenthore l, in der Mauerung der Längsseiten vor jedem Hafen

die Aufbrechlöcher mit ihren Vorsetzkuchen m, über diesen die Formsteine mit auf ihnen ruhenden, ihre Breite vergrössernden Eisenplatten, sowie die die „Arbeitslöcher" n umschliessenden Ringsteine. Oben auf ruht das aus Dinasteinen hergestellte Gewölbe. Die Heizgase kommen von einem seitlich liegenden Generator, ziehen durch den heissen Regenerator und treten vorgewärmt in den Schmelzraum, ebenso die (Sekundär-)Luft; hier erfolgt ihre Vereinigung, das Gas entzündet sich und durchstreicht mit langer Flamme brennend den Schmelzraum, zieht dann durch die kalten Regeneratoren, gibt dort seine Wärme ab und geht abgekühlt durch die Kanäle in den Kamin. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wird Gas- und Luftrichtung umgestellt u. s. w.

Um einen wirklich kontinuierlichen Betrieb im Grossen zu ermöglichen, hat *Siemens* schliesslich im Anschlusse an die Idee seiner oben besprochenen dreikammerigen Glashäfen seinen „kontinuierlich arbeitenden Wannenofen mit Regenerativgasfeuerung" konstruiert, der in Fig. 69 *(Benrath, Glasfabrikation)* abgebildet ist.

Fig. 69.



Unter dem hinteren Teile des Ofens A befinden sich die Regeneratoren DD', die mit zwei zu beiden Seiten des Ofens liegenden (hier nicht gezeichneten) Kanälen kommunizieren, von denen einer mit dem Gas-, der andere mit dem Luftgenerator verbunden ist. Aus diesen Kanälen treten Luft und Gas in gesonderten Partialströmen bei hh in den Ofen ein, entzünden sich bei ihrem Zusammentreffen und ziehen, verbrannt, durch die an der gegenüberliegenden Seite des Ofens mündenden Kanalöffnungen des zweiten Generatorpaars, sowie durch das letztere dem Hauptkamine zu. Unter der Sohle des Ofens ist ein

Hohlraum ff ausgepart, der nur die zur Stützung der Sohle erforderliche Steinsetzung enthält, am vorderen halbrunden Teile des Ofens mit der freien Luft, in der Tiefe der Hüttensohle, am hintern Ende mit den Luftkaminen g kommuniziert. In diesem Raum findet fortwährender Luftwechsel statt, so dass die Sohle der Wanne gekühlt, d. h. geschützt wird. In den Raum A, der durch eine vom Gewölbe bis nahe an die Wannensohle hinabreichende, mit kühlenden Luftzügen versehene Zwischenwand nach der Vorderseite des Ofens hin abgegrenzt ist, wird durch die Eintragöffnung a das Gemenge aufgegeben; es schmilzt hier und erfüllt diesen Teil der Wanne, den „Schmelzraum“, mit rohem Glase. Das in A gebildete Glas tritt, durch die Passagen bb aufsteigend, in den „Läuterraum“ B, muss aber vorher in dünner Schicht über die vor der Querwand angebrachte Brücke streichen. Auf dieser Brücke zunächst, dann aber im Wannenteile B, der gleichfalls von brennendem Gase bestrichen wird, gelangt das Glas, durch neu aufgegebenes Gemenge nicht mehr gekühlt, zur höchsten Temperatur; die in A noch nicht völlig verschmolzenen „Knoten“ lösen sich hier in der Glasmasse, aus der die eingeschlossenen Gasblasen leicht entweichen. Nach dem vordersten Teile des Ofens hin wird der Läuterraum durch eine zweite massive Scheidewand begrenzt, die an der Sohle eine Passage für das Glas, unter dem Gewölbe aber auch eine weite ähnliche zur Mitteilung der Wärme von B nach C freilässt. Bei c tritt das dünnflüssige geläuterte Glas in diesen „Arbeitsraum“ C über, der nicht mehr mit eigener Feuerung versehen ist, steht in diesem, der durch die Züge unter seiner Sohle gekühlt und nicht mehr direkt geheizt niedere Temperatur besitzt, ab und wird durch die Arbeitslöcher dd, vor denen „Ringe“ auf dem Glase schwimmen, ausgearbeitet. ee sind kleine die Aussenwand durchsetzende Löcher zum Vorwärmen der Pfeifen.

Später sind in der Konstruktion des Ofens Abänderungen vorgenommen worden zunächst in Lage und Dimensionen der Regeneratoren, dann hat *Siemens* die Scheidewand zwischen Schmelz- und Läuterraum weggelassen, so dass die Läuterung in den dem Arbeitsraum zunächst liegenden Teilen des Schmelzraumes erfolgt, wobei durch passend angeordnete „Ringe“, die sich berühren, das Hinüberkommen von ungeläutertem Glase in den Arbeitsraum verhindert wird. Dann hat *Siemens* dem Ofen runde Gestalt gegeben und, um eine weitere Läuterung des Glases zu erzielen, vor jeder Arbeitsöffnung ein in der Wanne schwimmendes „Schiffchen“ angeordnet. Dies hat zwei Abteilungen; die dem Innern des Ofens zugekehrte Abteilung erhält durch Oeffnungen am

Boden das Glas, so dass die auf der Oberfläche des Glases schwimmenden Unreinigkeiten fern gehalten sind. Das Glas wird dann nach dem Aufsteigen von der oben auftreffenden Hitze wieder dünnflüssiger und dadurch geläutert; dann tritt es unter einer Querwand durch in die eigentliche Arbeitsabteilung, die der Arbeitsöffnung des Ofens zugekehrt ist.

Glasschmelzen. Ehe mit dem Glasschmelzen in einem neuen Ofen begonnen werden kann, muss er vorher sorgfältig ausgetrocknet und allmählich angewärmt („aufgetempert") werden, wenn er nicht rissig und schadhaft werden soll. Ebenso vertragen die Häfen das plötzliche Erhitzen nicht; sie müssen deshalb in besonderen Flammöfen, den „Temperöfen", langsam in einen der Schmelzofentemperatur nahen Grad gebracht werden. Ist der Hafen aufgetempert und der Schmelzofen, wenn bereits im Betriebe, auf die erforderliche Temperatur gesunken, so wird nach Reinigung des für den Hafen bestimmten Platzes auf der Bank und nach Oeffnung des Ofens der Hafen mittelst der fahrbaren Hafengabel oder der fahrbaren Zange in den Ofen eingebracht und der Ofen wieder geschlossen. Unter den Hafen wird meistens eine lockere Schicht gebrannter Knochen oder Koks gebracht, um das unvermeidliche Anbacken der Häfen möglichst zu beschränken. Sind die Häfen aufgestellt, so wird der Schmelzofen auf die Maximaltemperatur gebracht, die Häfen werden „eingeglast" und nun kann mit dem Eintragen des Gemenges begonnen werden.

Fast immer wird heutzutage das Glas durch einmaliges Schmelzen gewonnen, nur für ordinäre Glassorten wird vereinzelt wieder das früher allgemein übliche Vorschmelzen oder Fritten des Gemenges vorgenommen, während für bessere, aus reinen Materialien hergestellte Glassorten dasselbe völlig ausser Gebrauch ist. Das Vorschmelzen erfolgt in Häfen oder auf der Sohle eines „Vorschmelzofens".

Das Gemenge oder die Fritte wird vom „Schmelzer" auf Glas verschmolzen. Hiebei unterliegt das Produkt dreierlei Veränderung. Wir haben zuerst die „Schmelzung" im engeren Sinne, die eigentliche Glasbildung, dann die „Läuterung", die innige Durchmengung des noch nicht gleichmässigen Glases und das Entweichen der eingeschlossenen Gasmassen, und schliesslich das „Abstehen", die Abkühlung des während des Läutern möglichst heiss und dünnflüssig gehaltenen Glases bis zu der für die Ausarbeitung günstigen zähen Konsistenz. Verfolgen wir nun (mit *Benrath*) die Arbeit des „Schmelzers" an einem mit direkter Steinkohlenfeuerung betriebenen Ofen, unter der Annahme, dass die Ausarbeitung des in der vorigen Schmelze produzierten Glases eben beendet worden:

Während des Abstehens und der Ausarbeitung der vorigen Schmelze, bei der einerseits der Rost der Schüre mit Lehm verschmiert, daher das Feuer nur ein mässiges war, andrerseits durch die geöffneten Arbeitslöcher andauernd kalte Aussenluft in den Schmelzraum eintrat, ist die Ofentemperatur bedeutend gesunken. Es muss sonach zunächst durch die „S c h ü r e r“ für Oeffnen des Rostes und Reinigen desselben sowie der Schürgrube vom „H e r d g l a s e“ (dem über die Hafenränder übergeflossenen Glase) gesorgt werden; dann wird nachgeheizt und der Ofen auf die normale Temperatur (Weissglut) gebracht. Nun beginnt das „E i n t r a g e n“ des Gemenges durch den „S c h m e l z e r“ mit der Eintragschaufel, Hafen für Hafen, und wird schliesslich das Arbeitsloch mittelst des Vorsatzkuchens geschlossen. Sind die Häfen alle gefüllt, so beginnt das S c h m e l z e n. Ist der Ofen in gutem Gange, so geht die Schmelzung im Hafen von allen Seiten gleichmässig vor sich, das noch nicht verschmolzene Gemenge schwimmt als z u c k e r h u t f ö r m i g e r Haufen auf dem Glase; bei zu kaltem Gange des Ofens schmilzt das Gemenge f l a c h, der Hafeninhalt nimmt breiige Konsistenz an, das Glas fällt feinblasig, „g i s p i g“ aus.

Die zuerst in Fluss geratenen Bestandteile sind die Alkalisalze, die schmelzend den Kalk lösen und auf den Sand zu wirken beginnen. Ein Teil derselben, nicht sofort zur Bindung gelangt oder nur mit wenig Kieselsäure verbunden, fliesst vom Haufen direkt gegen die Hafenwand, und diesem Satzgemenge ist es zuzuschreiben, dass die Häfen in den oberen Teilen stärker angegriffen werden. Ist der erste Eintrag (nach 10—12 St.) richtig eingeschmolzen, so folgt meist unmittelbar der zweite kleinere Eintrag, der meist in $2\frac{1}{2}$—3 St. in Glas umgewandelt ist, dann oft noch ein dritter Eintrag. Ist auch diese letzte Füllung in Fluss gekommen, hat die stürmische Gasentwickelung nachgelassen und enthält das Glas keine unverschmolzenen Sandkörner, keine unvollständig verschmolzenen Salz- und Gallenpartikel mehr, so ist die Schmelze im engeren Sinne beendigt und beginnt nunmehr das „L ä u t e r n“, wobei zunächst auf etwa noch bemerkbare Galle zu achten ist.

Die G l a s g a l l e ist ein früher bei Verwendung roher Soda stets und oft in grösseren Quantitäten beim Schmelzen auftretendes Gemenge unzersetzt gebliebener Sulfate und Chloride der Alkalien und des Kalkes, deren Beseitigung früher umständliche Arbeiten nötig machte; heutzutage ist die Gallenabscheidung gewöhnlich ziemlich unbedeutend. Es wird ihr durch Zusatz von Kohle zur Reduktion der Sulfate vorgebeugt.

Wird nach dem letzten Eintrage keine Wärme mehr zur Erhitzung

des neuen Gemenges, sowie für die Schmelzung und Glasbildung verbraucht, so steigt die Temperatur und dieses „Heissschüren“ bewirkt, dass das Glas, dünnflüssig werdend, die noch eingeschlossenen Gasblasen mit Leichtigkeit entweichen lässt. Die Glasmasse gerät in lebhaftes Schäumen, die ungleichmässigen Schichten des Glases werden gemischt und Homogenität erzielt. Zu Beginn des Läuterns wird zuweilen auch mit einem frischen Holzscheite durchgerührt; der Wasserdampf und die Destillationsprodukte des Holzes bewirken lebhaftes Aufwallen. Auch wird eine frische Kartoffel an einem eisernen Stabe eingeführt oder ein Stück Arsenik eingebracht.

Ist das „Läutern“ vollendet, so folgt ein Abgehenlassen der Ofentemperatur, das „Kaltschüren“, wodurch ein „Abstehen“ des Glases, bis zu der die Ausarbeitung gestattenden Konsistenz, sowie eine Hemmung der Bewegung im Hafen bezweckt wird, und der Ofen wird schliesslich für das Ausarbeiten vorbereitet. Zu diesem Zwecke macht der Schürer „die Glut“, indem er über die Länge der verschmierten Roste eine 30—50 cm hohe Schicht Kohle ausbreitet, die langsam abbrennend den Ofen während der Ausarbeitung auf heller Rotglut erhält.

Während die erzeugten Waren häufig völlig fehlerfrei sind, ist eine untadelhafte Beschaffenheit des Glases der ganzen Schmelze fast unerreichbar; die Masse ist meist ungleichartig, teils infolge unvollkommener Läuterung, teils infolge des Hineinfallens fremder Stoffe. Höckeriges, sandiges oder krätziges Glas enthält ungelösten Sand als weisse Körner oder ungelöste Salzteile als weisse Flocken. Dann beobachtet man rauchige, neblige und wolkige Stellen, mehr durch die Masse verbreitet, eine mehr oder weniger dichte Trübung, oft veranlasst durch unlösliche Stoffe (Knochenasche, Zinnoxyd). Ist das Glas zu strengflüssig, so bleiben Blasen zurück. Winden und Fäden bilden sich, wenn während des Blasens kältere Glasteile sich im Hafen als Fäden niederziehen und auf der Oberfläche der geblasenen Ware erhaben hervortreten, also nicht mehr völlig einschmelzen. Wellen, Schlieren, Schleifen zeigt die Masse, wenn einzelne Teile derselben das Licht stärker brechen, wenn dichtere und weniger dichte Teile durcheinanderziehen. Rampen, die sich auch durch Verschiedenheit der Färbung bemerklich machen, entstehen infolge des Anfressens der Oberteile des Glashafens: es entsteht ein grünes, strengflüssiges Glas, das in den Hafen fällt und beim Hinabsinken einen fadenförmigen Schweif zieht, der sich dann durch die Masse der Glaswaren windet.

Einteilung der Glassorten. Ehe wir nun zur Besprechung der für die einzelnen Glassorten ganz verschiedenen Ausarbeitung und Formung übergehen, sei zunächst gezeigt, in welcher Weise die Glassorten sich nach Zusammensetzung, Verwendung und Ausarbeitung einteilen lassen.

Stein unterschied nach der Zusammensetzung

I. Glas mit einer oder zwei Basen, die derselben Gruppe angehören: Wasserglas (s. sp.)!

II. Glas mit mehreren Basen, die verschiedenen Gruppen angehören:

1) Kalkglas, enthält neben Kalk Kali oder Natron.
 a) Natron-(Kalk-) Glas.
 b) Kali-(Kalk-) Glas.
 c) Natron-Kali-(Kalk-) Glas.
2) Blei-(Kali-) Glas.
 a) Bleikrystall.
 b) Flintglas.
 c) Strass.

III. Gefärbte und getrübte Gläser.

1) Farbige Gläser.
2) Trübe Gläser.

Nach der technischen Verwendung, die übrigens zur Zusammensetzung in Beziehung steht, teilte *Knapp* ein

A. Hohlglas, worunter man ganz allgemein das Glas versteht, was zu Gefässen u. dgl. verarbeitet wird. Es unterscheidet sich aber durch die verschiedene Reinheit der Masse in:

a. Das gemeine Flaschenglas, aus Kieselsäure, Kali oder Natron, Kalk, Thonerde und Eisenoxyd.

b. Glas zu den Arzneiflaschen, aus Kieselsäure, Natron, Kalk, etwas Thonerde und wenig Eisenoxydul.

c. Das weisse Hohlglas (im engeren Sinne) zu Flaschen, Trinkgläsern, Röhren; aus Kieselsäure, Natron oder Kali und Kalk.

B. Das Fensterglas, aus Kieselsäure, Kali oder Natron, Kalk und Thonerde.

C. Das Spiegelglas, aus Kieselsäure, Natron oder Kali, Kalk und wenig Thonerde. Nur durch grössere Reinheit und Farblosigkeit von dem vorhergehenden verschieden.

D. Das Krystallglas, zu geschliffenen Gläsern etc., aus Kieselsäure, Kali und Bleioxyd.

E. Das Flintglas, Masse der optischen Gläser, aus Kieselsäure oder Borsäure, Kali und mehr Bleioxyd, als das vorige.

F. Der Strass, Masse der nachgeahmten Edelsteine, aus Kieselsäure, Kali, mit dem höchsten Bleigehalt, welcher durch Metalloxyde verschiedenartig gefärbt wird. Aehnlicher Art sind die hieher zu zählenden Farben der Glas- und Porzellanmaler, nämlich leichtflüssige, blei- und borsäurehaltige Glasflüsse, denen eine beliebige Färbung erteilt wird.

G. Der Email, aus Kieselsäure, Natron und Bleioxyd; mit Zinnoxyd oder Antimonoxyd undurchsichtig gemacht.

Die Einteilung endlich, die wir hier befolgen wollen, ist die nach der Art der Verarbeitung; *Benrath* teilt darnach ein in

A. Glas, das, rasch erkaltet, einer formgebenden Behandlung nicht bedarf: Wasserglas (s. sp.); Smalte (s. pag. 248).

B. Glas, das einer formgebenden Behandlung unterliegt.

I. Glas, dessen mechanische Behandlung erst nach vorhergegangenem langsamem völligem Erstarren erfolgt: Optisches Glas; künstliche Steine und Flüsse.

II. Glas, das mässig abgekühlt in noch halbflüssigem, zähem Zustande geformt wird: Grün- oder Bouteillenglas; halbweisses und weisses Hohlglas; Bleikrystall; Röhren, Perlen und Stäbe; Tafelglas.

III. Glas, bei dessen Formung der in hoher Temperatur flüssige Zustand der Masse benutzt wird: Gewalztes Glas; gepresstes Glas.

I. 1. **Optisches Glas.** Der Gebrauch gläserner Linsen reicht sicher bis ins 13. Jahrhundert zurück, doch waren diese aus gewöhnlichem Glase hergestellt und ist die Fabrikation direkt für optische Zwecke erschmolzener Gläser eine Errungenschaft unseres Jahrhunderts. Noch im vorigen Jahrhundert war man auf den Zufall angewiesen, d. h. man benutzte einfach ausgesuchte fehlerfreie Stücke von Crownglas (englischem Tafelglas) und von Flintglas (Bleikrystall), so dass die Herstellung grosser Linsen im jetzigen Sinne unmöglich war. Erst *Guinand*, *Frauenhofer*, *Merz* etc. gelang im ersten Drittel dieses Jahrhunderts die Herstellung optischer Gläser im neueren Sinne, d. h. sie erreichten, dass man jetzt vom Zufalle unabhängig, systematisch vorgehen kann, und ihnen ist zu verdanken, dass man bis zur Fertigstellung von Linsen bis zu 1 m Durchmesser (und darüber) gediehen ist.

Achromatische Linsen bestehen aus dem stärker brechenden Flintglas und dem schwächer brechenden Crownglas. Das für optische Zwecke hergestellte Flintglas unterscheidet sich vom ge-

wöhnlichen Bleiglase durch höheren Bleioxydgehalt und infolge dessen durch höheres spezif. Gewicht (3,4—3,8) und höheren Brechungsexponenten. Nach *Merz* wächst sowohl Refraktion als Dispersion proportional dem Bleigehalt, und erhöht man deshalb den Bleioxydgehalt möglichst. Da die unangenehme Eigenschaft der optischen Bleigläser, sich zu entmischen, die Häfen stark anzugreifen und dadurch „rampig" zu werden, sowie überhaupt ihre Angreifbarkeit durch mechanische und chemische Agentien mit steigendem Bleigehalte rasch wächst, ist man an gewisse Grenzen gebunden. Einige Analysen von Flintglas ergaben folgende Resultate (vgl. Alkalibleiglas pag. 352):

	I.	II.	III.
SiO^2	42,50	44,30	44,44
K^2O	11,70	11,75	—
Na^2O	—	—	11,11
PbO	43,50	43,05	44,44
Fe^2O^3	—	0,12	—
Al^2O^3	1,80	0,50	—
CaO	0,50	—	—
As^2O^5	Spur	Spur	—

I. Flintglas von *Guinand* nach *Dumas*; II. ditto nach *Faraday*; III. Natronflintglas von *Merz*, Durchschnittszusammensetzung.

Gewöhnlich wird zur Herstellung des Satzes Kieselsäure, Alkalicarbonat und Mennige direkt gemischt; zur Herstellung seines Natronflintglases verwandte *Merz* Natronwasserglas (jedenfalls sehr kieselsäurereich) und Mennige. — *Faraday* schlug ein borsäurehaltiges alkalifreies Flintglas vor (mit SiO^2 10,5%, B^2O^3 15,8% und PbO 73,7%. Spez. Gew. 5,44), das sich aber seiner Zersetzbarkeit halber nicht bewährte; *Lamy* substituierte in dem häufigst benutzten Bleikrystallgemenge (Sand 100, Mennige 66,7, Potasche 33,3) die Potasche durch eine äquivalente Menge Thalliumcarbonat (Sand 100, Mennige 66,7, Thalliumcarb. 112,0) und erhielt so ein leicht schmelzbares, homogenes, schwachgelblich gefärbtes Glas vom spez. Gew. 4,235, dessen lichtbrechende Kraft nur von *Faraday's* Borosilicat übertroffen wurde. Er steigerte dann den Thalliumgehalt und erzielte ein Thalliumflintglas vom spez. Gew. 5,625, das an Lichtbrechungsvermögen das *Faraday'sche* Glas übertraf. — Ueber die in der Jenaer Glasanstalt hergestellten optischen Gläser hat *Schott* Mitteilungen gemacht; er führt zur Beseitigung gewisser optischer Fehler in die Flintgläser Borsäure und Phosphorsäure ein und bemerkt, dass da bei Boraten und Phosphaten die Alkalien nur in sehr geringer Menge verwendet werden dürfen (sonst Zerstörung der Politur durch die Atmosphärilien!) durch Zusatz grösserer Mengen von Thonerde

und Zinkoxyd hygroskopische Gläser brauchbar werden. — Das zu optischen Zwecken verwendete Crownglas ist in der Regel ein Tafelglas bester Qualität. *Maës* versuchte den Kalk durch Zinkoxyd zu ersetzen und führte Borsäure ein. *Schott* stellte ein Crownglas her unter Berücksichtigung der Beobachtung, dass für Phosphate Magnesia, Thonerde und Kali die geringste Dispersion geben. Auch Baryt und Phosphorsäure liefern Gläser mit niedriger Dispersion.

Dass für optische Gläser nur reinste Materialien genommen werden, ist selbstverständlich. Wichtig ist aber auch die Art der Schmelzung und Erkaltung für die Homogenität. Verwendet wird der sog. Flintglasofen, der nur einen Hafen enthält, oder es wird ein Siemensofen benutzt. Der Hafen wird allmählich angeheizt, eingeglast und der Satz eingetragen. In der höchsten Hitze wird geläutert, dann wird gerührt, um der Entmischung beim Erkalten vorzubeugen. Muss wegen zu grosser Zähflüssigkeit das Rühren eingestellt werden, so wird der Hafen durch Entfernung aus dem Ofen rasch abgekühlt, um auch jetzt Entmischung zu vermeiden; ist aber das Glas konsistent geworden, so wird im Temperofen langsam fertig abgekühlt, um die richtige Elastizität dem Glase zu bewahren. Der Inhalt des Hafens zerspringt gewöhnlich in einzelne Stücke, die genau geprüft werden; die fehlerfreien, nicht schlierigen werden dem Senkprozesse unterworfen, d. h. das Glas wird in einem Ofen in Chamottehohlformen wieder erweicht und nimmt so brauchbare Form an; oder es wird das erweichte Glas zwischen Metallschalen in Linsenform gepresst; in beiden Fällen wird sorgfältigst gekühlt. Die fertigen Stücke werden schliesslich unter Verwendung polarisierten Lichtes auf Homogenität geprüft.

I. 2. **Künstliche Steine und Flüsse.** Schon den alten Römern war die Imitation der Edelsteine durch Glasflüsse bekannt; von dort kam diese Kunst nach Byzanz; in Venedig blühte sie schon im frühen Mittelalter. In späterer Zeit bediente man sich hiezu immer ausschliesslicher der stärker brechenden Bleigläser. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bildete sich die Fabrikation falscher Edelsteine zur eigenen Industrie aus, und *Strasser* (in Wien) gelang es ein Bleiglas von vorzüglicher Lichtbrechung zusammenzusetzen, den „Strass". Fördernd erwiesen sich besonders die Arbeiten von *Douault-Wieland*, der 1819 einen von der „Société d'encouragement pour l'industrie nationale" ausgesetzten Preis errang und diese Industrie in Frankreich heimisch machte. *Benrath* berechnet für die *Douault-Wieland*'schen Steine die Zusammensetzung zu SiO^2 35,5; B^2O^3 1,6; PbO 53,9;

K^2O 8,3; Na^2O 0,7%. — Der Hauptfehler dieser stärker brechenden Steine, des „Strass" (so bezeichnet im Gegensatz zu den schwächer brechenden, bleiärmeren „Wassersteinen") ist ihre grosse Weichheit und geringe Resistenzfähigkeit.

Der Strass dient, abgeschreckt und umgeschmolzen, direkt zur Imitation des Diamanten; zur Herstellung farbiger Edelsteine wird die farblose Masse mit Metalloxyden versetzt und umgeschmolzen. Es dienen beispielsweise zur Herstellung von Topas Spiessglanzglas und etwas Goldpurpur, von Rubin Manganoxyd, von Smaragd Kupferoxyd mit etwas Chromoxyd, von Saphir Smalte, von Amethyst Mangan- und Kobaltoxyd mit wenig Goldpurpur, von Aquamarin Spiessglanzglas und etwas Kobaltoxyd, von syrischem Granat Spiessglanzglas mit Goldpurpur und Manganoxyd. — Das Schmelzen erfolgt im Kleinen, z. B. in hessischen Tiegeln unter Rühren; die erste Schmelze wird in Wasser abgeschreckt und umgeschmolzen. Für grössere Steine erfolgt Formung durch Erweichen und Pressen.

Von sonstigen Glasflüssen sei zunächst der künstliche Aventurin erwähnt, dem natürlichen Aventurin nachgebildet, einem gelben, roten oder braunen, von vielen kleinen Glimmerschuppen oder auch von vielen kleinen Rissen nach allen Richtungen erfüllten Quarz, der zuweilen als Halbedelstein geschliffen wird. — Die Entdeckung dieses künstlichen Aventurins wird dem venetianischen Glasmacher *Briani* (Ende des 13. Jahrh.) zugeschrieben; diese Imitation fand besonders für ornamentale Mosaik Verwendung. Bis in die 40er Jahre dieses Jahrhunderts war die Fabrikation Familiengeheimnis. Die Zusammensetzung der venetianischen Produkte ergiebt sich aus einer Analyse *Levol's* zu SiO^2 60,5; Cu 8,4; Fe^2O^3 3,7; Al^2O^3 2,2; CaO 6,8; Alkali 22,0%; auch P^2O^5; SnO^2; PbO; MgO etc. sind in andern Steinen nachgewiesen. — 1847 erhielt *Pettenkofer* bei seinen Arbeiten Aventuringlas; er hielt die darin ausgeschiedenen Krystallblättchen von Kupfer für eine kiesels. Kupferoxydulverbindung, während *Wöhler* sich schon früher dahin ausgesprochen, dass sie metallisches Kupfer seien. — Die Grundmasse des Aventurins ist ein weiches, mit Alkali übersetztes Alkalikalkglas; Bleioxyd, Magnesia u. s. w. sind zufällige Bestandteile. Mit dem erforderlichen feinverteilten Kupfer verschmolzen liefern sie zunächst durch CuO grüngefärbte Gläser; *Hautefeuille* setzt deshalb der geschmolzenen Masse Eisenfeile zu, wodurch das Kupferoxyd reduziert und das Glas durch Kupfer rot und undurchsichtig wird; dann lässt er, um Oxydation zu verhindern, unter

Asche langsam erkalten. — Einen Chromaventurin erhielt *Pelouze* durch Zusatz von Kaliumbichromat zur Glasmasse. Ein Teil des Chroms färbt das Glas grasgrün, der andere scheidet sich als Chromoxyd metallisch glänzend, krystallinisch aus.

Schmelzglas zur Mosaikfabrikation war schon den alten Römern bekannt; dann fanden Gläser schon im frühen Mittelalter zur Ausschmückung von Metallarbeiten Verwendung. Von den Römern ging die Kunst auf die Byzantiner und Venetianer über; in Limoges waren schon im 13. und 14. Jahrh. Schmelzglasfabriken berühmt. In Venedig wurde in neuerer Zeit die Fabrikation durch *Salviati* (s. o.) wieder ins Leben gerufen. — Zu unterscheiden sind bei den Schmelzgläsern die durchsichtigen „Flüsse“ und das opake „Email“. — Zur Herstellung der Flüsse empfiehlt *Karmarsch* ein farbloses Glas als Grundmasse, das nach dem Satze: Sand 100, Mennige 83,3, Potasche 41,7, Braunstein 0,7 und Arsenik 0,2 T. herzustellen ist und die Zusammensetzung: SiO^2 48,5; PbO 39,4; K^2O 12,1 % besitzt. Die geschmolzene und gepulverte Grundmasse, der „Fluss“, wird dann mit färbenden Oxyden, zuweilen auch zur Erhöhung der Leichtschmelzbarkeit mit Borax zusammengeschmolzen. — Die opaken Emails sind meist zinnoxydhaltige Bleialkalisilicate; aus den weissen Emails werden durch Zusatz färbender Oxyde (MnO^2 für Violett, Co^2O^3 für Blau, Antimonpräparate mit oder ohne Eisenoxyd für Gelb und Orange, Cu^2O und Gold für Rot) die farbigen Emails gewonnen. (Verwendung der Emails zur Metallverzierung s. pag. 281.)

II. 1. **Grünglas- oder Bouteillenfabrikation.** Indem wir nun zu dem Glase übergehen, das mässig abgekühlt, in noch halbflüssigem Zustande geformt wird, betreten wir das Gebiet, auf dem sich die alte Glasmacherkunst heimisch fühlte, das Gebiet der Glasbläserei und beginnen mit Besprechung der auch den alten Egyptern und wohl noch früher den Chinesen bekannten Grünglasfabrikation.

Indem bezüglich der Zusammensetzung des Grünglases auf das pag. 353 Gesagte verwiesen wird, sei betont, dass um des niederen Preises der Ware willen die Grünglashütten neben eisenhaltigem Sande billigste Materialien, so Erdarten (Lehm und Mergel), Holz- und Torfaschen zu ihrem Glase verschmelzen. *Benrath* gibt als Durchschnittsgemenge (unter der Voraussetzung, dass Sand und Kalkstein eisenoxyd- und thonerdehaltig sind): Sand 100, Kalkstein 65, Sulfat 25 Teile, und als daraus (für reine Materialien) berechnete Glaszusammensetzung SiO^2 69, CaO 25, Na^2O 6 %, und bemerkt, dass bei sehr thonerdereichem Sand oder Kalkmergel, je nach Bedürfnis auf die

Analyse der Rohstoffe gestützt, der Satz weicher gestellt werden kann. Es wären, bei andern Rohmaterialien, diesen Grundzahlen entsprechend, die Gemengteile zu berechnen. Meist werden Basalte, Laven etc. als Zuschläge benutzt, die Alkali liefern; ist Alkalizusatz notwendig, so wird Soda oder meistens Sulfat verwendet. Mit der Verwendung des Sulfats zu Grünglas ist der Uebelstand verknüpft, dass gleichzeitig reduzierende Kohle (s. o.) verwendet werden muss; die Kohle wirkt auch auf das Eisenoxyd reduzierend und verwandelt dieses in Oxydul, so dass das Glas intensiv gefärbt wird. Auch Kochsalz und Flussspath hat man dem Gemenge einverleibt, ebenso Braunstein. Letzterer wirkt in grossen Quantitäten dem Grünglase zugesetzt als Flussmittel und erteilt ihm die braune Färbung der Rheinweinflaschen.

Das Gemenge wird häufig zunächst gefrittet in dem Schmelzofen angebauten und durch die Abhitze geheizten Frittöfen. Diese gerade auf den Bouteillehütten übliche Frittung hat einerseits ihren Grund in den hier noch häufig verwendeten alten, wenig leistungsfähigen Schmelzöfen, andererseits kann hier bei sachgemässer Leitung bei unreinen Materialien färbende Kohle ausgebrannt, übertriebene Gasentwicklung und ein dadurch hervorgerufenes Ueberfliessen des Inhaltes der Glashäfen vermindert, wohl auch das Kochsalz teilweise in kiesels. Natron verwandelt werden. — Die Fritte wird dann in die Häfen eingetragen und wird der Schmelze unterworfen.

Ist das Flaschenglas geschmolzen, einigermassen lauter geschürt und bis auf die richtige Zähigkeit abgekühlt, so beginnt die Ausarbeitung mit der Pfeife. Die Pfeife des Bouteillenmachers (Fig. 70 *Benrath, Glasfabrikation*) ist ein etwa meterlanges schmiede-

Fig. 70.



eisernes Rohr von etwa 2,5 cm äusserem Durchmesser, im Lichten etwa 1 cm weit, das an seinem untern Ende gewöhnlich knopfartig verdickt oder (wie hier) trompetenartig erweitert, an seinem obern Drittel, um das Halten mit der Hand bequemer zu machen, sowie dieselbe gegen die Hitze des Eisens zu schützen, mit einem hölzernen Muff (oder mit Schnüren und Leder) umgeben, an dem dem Knopfe entgegengesetzten Ende konisch zugefeilt oder mit einem Mundstück versehen ist. — Beim Blasen arbeiten gewöhnlich drei Arbeiter zusammen: der Meister, der Geselle und der Junge. Die Arbeit nun des Blasens beschreibt *Knapp* folgendermassen: „Sobald die Arbeits-

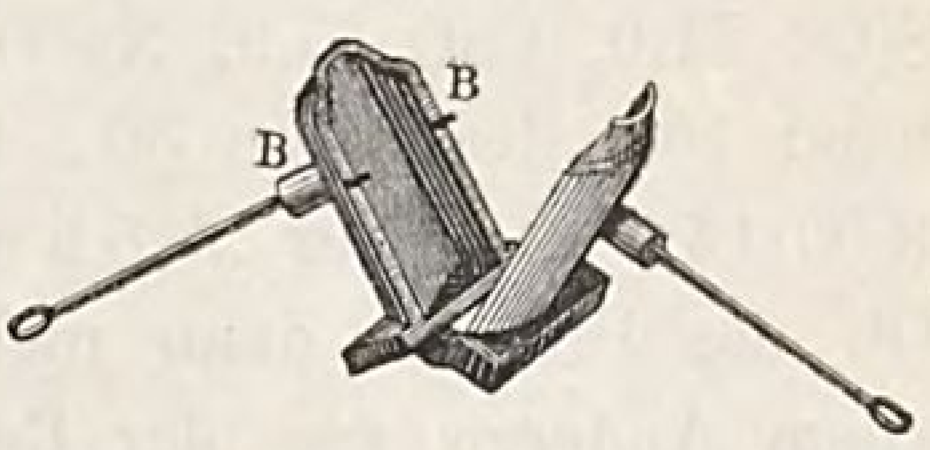
löcher geöffnet und die Oberfläche des Glases von Galle rein geschöpft ist, sucht der Bläser nach und nach soviel Glas am Knopfe der Pfeife zu befestigen, als zu einer Flasche gehört, wobei ihn Uebung und ein sehr empfindliches Augenmass unfehlbar sicher leiten. Durch Eintauchen der vorher erhitzten Pfeife in den Hafen bleibt etwas Glas am Knopfe hängen; daran wird, wenn es vor dem Ofen durch Bewegen in der Luft soweit erkaltet, dass es nicht mehr einschmilzt und durch gelindes Einblasen von Luft etwas hohl geworden ist, durch Wiedereintauchen eine zweite Glasschicht befestigt, daran eine dritte u. s. f., bis der Glasballen an der Pfeife hinreichend Masse hat. Um diese zum Behufe der weiteren Formung bildsam und gleichmässig zu erweichen, hält sie der Arbeiter einige Zeit durch das Arbeitsloch in die Ofenflamme, bringt sie alsdann in eine der runden Vertiefungen des „Marbels“, eines angefeuchteten Brettes (auch wohl einer Stein-, Marmor- oder Gusseisenplatte), wo der Ballen unter stetem Umdrehen der Pfeife — damit die Abkühlung und das Zähewerden von allen Seiten gleichförmig stattfinde — sowie unter stetigem, aber ganz gelindem Einblasen — damit sie nicht zusammensinke — allmählich die Gestalt einer dickwandigen Hohlkugel oder vielmehr Birne annimmt. Die Masse muss in möglichst gleicher Stärke um die Axe der Pfeife verteilt, vor die Mündung gerückt sein und mit dieser nur durch einen kurzen Hals zusammenhängen. Nach vorn, von wo nachher die Erweiterung ausgeht und die Masse aufgetrieben wird, ist sie am stärksten, an der Pfeife dagegen schwächer. So vorgerichtet ist das Glas wieder erkaltet und muss ein zweites Mal in der Arbeitsöffnung angewärmt werden, aber so, dass der vordere Teil am meisten Hitze empfängt und mehr erweicht, als der hintere. Nunmehr verlängert der Bläser die Birne und nähert ihre Gestalt der Flaschenform durch eine dreifache Thätigkeit, durch stärkeres Einblasen, durch Schwenken (pendelartiges Hin- und Herbewegen) und stetes Umdrehen der Pfeife um ihre Axe. Die Kugelgestalt, welche das Glas durch das Einblasen erstrebt, wird durch die Schwungkraft, welche ihr das Schwenken erteilt, zu einer gestreckten Eiform in die Länge gezogen; um so mehr als die niedere Temperatur am Halsteile der Flasche mehr das Aufblasen als die Verlängerung des Halses verhindert. Was endlich die Axendrehung der Pfeife anbelangt, so ist diese eine beim Glasblasen ganz allgemein angewandte und unerlässliche Massregel. Das glühende Glas bewirkt nämlich eine rasche Luftströmung von unten nach oben, welche den abwärts gerichteten Teil bei weitem am stärksten abkühlt. Dadurch erhält das Arbeitsstück natürlich eine ungleiche Dehnbarkeit,

und würde unfehlbar oben weiter aufgetrieben, als unten, wenn man nicht durch stete Drehung der Pfeife — besonders wenn diese in wagrechter Richtung gehalten werden muss — jene Abkühlung gleichmässig auf alle Punkte der Oberfläche wirken liesse. Zur Seite des Arbeiters, der das birnförmige Gefäss aufbläst, befindet sich die Form, ein einfacher, cylindrisch ausgehöhlter Holzklotz; dieser senkt nun das Gefäss, sobald es die bestimmte Dicke erreicht hat, mit dem Bauch in diese Form ein und presst das Glas durch kräftiges Einblasen fest an die Wände, während er gleichzeitig durch eine hüpfende oder schnellende Bewegung den Hals auf die richtige Höhe verlängert. Die unvollkommene Flasche, welcher Boden und Mündung fehlt, kommt aufs neue zum Anwärmen, wird aber so in die Arbeitsöffnung gehalten, dass nur der Boden erweicht, das übrige aber verhältnismässig kalt bleibt. Unterdessen hat ein Junge etwas Glas an eine andere Pfeife oder an einen Eisenstab, das „Nabeleisen", befestigt und hält es nebenan ins Feuer. Beide, Junge und Bläser, treten nun mit den Pfeifen einander fest gegenüber; unter fortwährendem Umlaufen der Pfeife befestigt der Erstere sein Nabeleisen in den Mittelpunkt des Bodens und drückt ihn damit langsam einwärts in den Bauch der Flasche, wodurch die Erhöhung inwendig und der ebene Rand zum Stehen der Flasche erzeugt werden. Diese befindet sich nun kurze Zeit zwischen den beiden Werkzeugen, so lange nämlich als der Bläser braucht, um die Pfeife — entweder durch Anlegen eines kalten Eisens oder durch einen Wassertropfen — vom Flaschenhals abzuprengen. Die Flasche sitzt jetzt auf dem Nabeleisen, so dass man den Hals anwärmen kann, damit er die scharfen Kanten verliert, ohne das Uebrige zu erweichen. Der Bläser versetzt nun den glühenden Hals dadurch in eine drehende Bewegung, dass er das Nabeleisen quer über die aufrechtstehenden Bretter, die seinen „Stand" scheiden, hin- und herrollt. Die Flasche läuft alsdann (gleichsam wie in einer Drehbank) um ihre Axe und man braucht nur die Schere oder ein ähnliches Eisen, wie einen Drehmeissel, in die Mündung zu halten und anzudrücken, um diese gehörig auszuweiten, worauf der „Wulst" zur Verstärkung des Halses durch einen Glastropfen gebildet wird, den man mit dem „Randkolben" aus dem Hafen holt und als einen dicken Faden um die Mündung wickelt. Die fertige Flasche wird sogleich von einem Jungen am Nabeleisen nach dem Kühlofen getragen, daselbst an die richtige Stelle geschoben und das Nabeleisen endlich durch einen kurzen, trockenen Schlag vom Boden der Flasche abgelöst.. An jeder auf diese Art geblasenen Flasche bleibt die Anheftestelle oder der „Nabel" im Grunde des Bodenstücks mit scharfem Bruch zurück."

„Ganz runde Flaschen werden ohne Form und, wenn sie sehr gross sind, wie die Ballons zu Schwefelsäure, mit Hilfe von Dampf aufgeblasen, indem man einen Mund voll Wasser einspritzt und die Pfeife mit dem Daumen zuhält. — Flaschen von der Gestalt einer plattgedrückten Kugel werden wie oben angegeben geblasen, nur wird wegen grösserer Kürze derselben nicht so stark geschwenkt; beim Aufblasen des Bauches schlägt der Bläser die Kugel, die sich beim langsamen Einblasen bildet, nach jeder halben Umdrehung sanft auf ein geneigtes Brett, wodurch die Abplattung an den beiden Seiten entsteht."

Zu diesen ältesten Methoden sind vielfache Verbesserungen gekommen, die z. B. den Zweck verfolgen, Flaschen von gleicher Höhe zu liefern, gleichmässige Einstülpung des Bodens zu bedingen oder das Eindrücken des Bodens gänzlich zu vermeiden. Letzteres z. B. geschieht durch Einsetzen eines gusseisernen „Patentbodens" in die eben erwähnte cylindrische Form. Da hiebei die Verwendung des Hefteisens wegfällt, wird beim Bilden des Halses die Flasche mit einem zangenartigen federnden „Schuh" gehalten. Dann hat man Metallformen konstruiert, in denen nicht nur der Bauch, sondern auch der Hals der Flasche gebildet wird. Eine solche aufklappbare Form für ein viereckiges, kurz- und weithalsiges Fläschchen zeigt Fig. 71 (*Benrath*, *Glasfabrikation*). Diese Formen ermöglichen auch das direkte Anbringen von Schrift; die Siegel dagegen, die zuweilen an den Flaschen angebracht sind, werden nach Vollendung der Flasche aufgesetzt, indem mit dem Fadeneisen das erforderliche Quantum Glas aufgelegt und in diesem der Stempel abgedrückt wird.

Fig. 71.



Auch der korrekten und gefälligen Form der Ausflussöffnung hat man Aufmerksamkeit zugewendet; diese wird jetzt durch federnde Zangen geformt. — *Ashley* will auf rein automatischem Wege, ohne Benutzung der Pfeife Flaschen formen: das dünnflüssige Glas wird mit Kellen ausgeschöpft, in Formen eingegossen und durch Pressluft aufgeblasen.

II, 2. **Fabrikation halbweissen Hohlglases.** Das halbweisse Hohlglas nimmt seiner Zusammensetzung, Färbung, Lauterkeit, Ausarbeitung und Verwendung nach eine Mittelstellung zwischen dem Bouteillen- und dem Weisshohlglase ein. Das Gemenge, meist ohne Entfärbungsmittel, wird aus nicht weiter gereinigten Materialien hergestellt, ähnlich wie für Grünglas. Als Alkali dient meist Glaubersalz. *Benrath* berechnet als Sätze für das Gemenge Sand 100, Kalkstein 40, Glaubersalz (90%) 50, Kohle 3,5 T. oder Sand 100, Kalk-

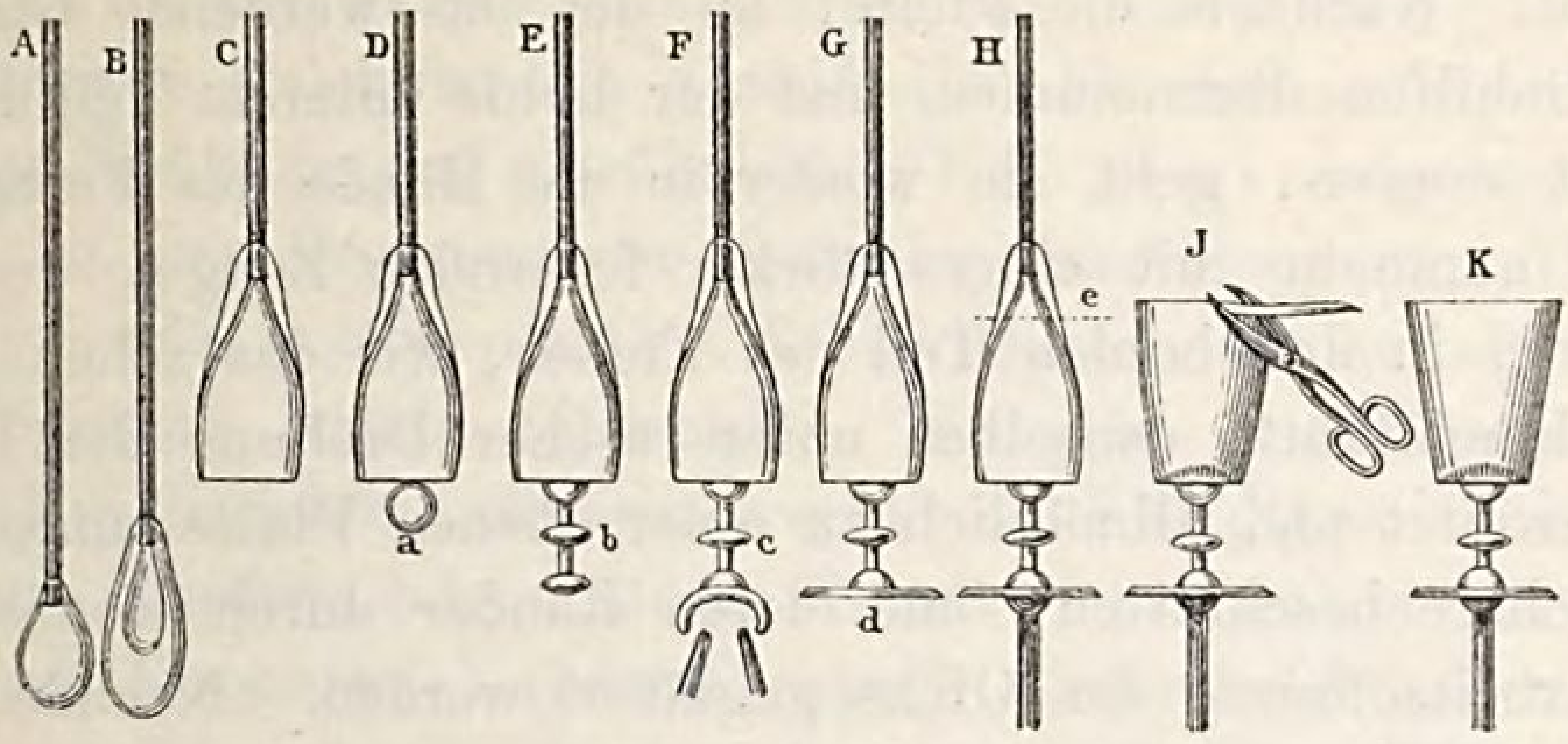
stein 20, Glaubersalz 70, Kohle 5. Diesen Sätzen würden Gläser mit SiO^2 71,0, CaO 15,6, Na^2O 13,4%, resp, SiO^2 72,4, CaO 8,1, Na^2O 19,5% entsprechen. Der Gang der Schmelze ist, abgesehen von weniger sorgfältiger Läuterung, der gleiche wie beim weissen Hohlglas; auch die Ausarbeitung des Glases bietet nichts Eigentümliches. Medizinflaschen und Lampencylinder werden in zweiteiligen Formen geblasen, die mittelst eines mit dem Fusse zu regierenden Hebelwerkes geöffnet und geschlossen werden. Retorten werden aus freier Hand an der Pfeife geblasen, ebenso die Kochflaschen, Ballons etc. Bei dem Blasen von Retorten wird zunächst wie bei den Flaschen (s. o.) verfahren und durch Schwenken mit der Pfeife der Hals gebildet. Hat dieser die verlangten Dimensionen, so wird wieder angewärmt und zwar der für den Bauch bestimmte Teil. Der Glasbläser stützt nun die Pfeife auf eine Gabel, so dass sie einen Winkel von 45° mit der Lothrechten bildet, und bläst den Bauch der Retorte, der durch sein eigenes Gewicht sich einknickt und herabsinkt, da nicht gedreht wird.

II, 3. **Weisshohlglas- oder Becherglasfabrikation.** Für das Weisshohlglas berechnet *Benrath* folgende Sätze: für kalkarmes Glas Sand 100, Kalkstein 15, Soda (90%) 35 T. und Sand 100, Kalkstein 20, Soda 45 (entsprechend Gläsern mit SiO^2 78,6, CaO 6,9, Na^2O 14,5%, resp. SiO^2 74,7, CaO 7,6, Na^2O 17,7%); für kalkreiches (besseres) Glas Sand 100, Kalkstein 40, Soda 35 T. (Glas SiO^2 71,0, CaO 15,9, Na^2O 13,1%) und für analoges Kalikalkglas Sand 100, Kalkstein 30, Kali 40 T. (Glas = SiO^2 71,5, CaO 11,9, K^2O 16,6%). (Der „böhmische Krystall ist ein Kalikalkglas.) Ob das Produkt dann mehr oder weniger weiss ausfällt, hängt vor allem Anderen von der Reinheit der Materialien ab. — Statt rohen Kalksteins wird vielfach gebrannter, an der Luft zerfallener Kalk benutzt. (Auch Versuche zum Ersatze des Kalkes durch Baryt hat man gemacht; die Barytgläser bilden bezüglich des hohen spezif. Gewichtes und des starken Lichtbrechungsvermögens einen Uebergang zum Bleikrystall.) Als Entfärbungsmittel kommen besonders Braunstein und auch Antimonpräparate in Betracht; auch Kobalt- und Nickeloxyde werden verwendet.

Viele Weissglashütten stellen noch Fritten her; bei Verwendung reiner Materialien ist dies überflüssig. Das Schmelzen geht in der früher besprochenen Weise vor sich. Dem Schmelzen folgt das Ausarbeiten am Glasmacherstuhle (meist durch drei Arbeiter und zwei Jungen), von dessen Methoden (Ausarbeitung aus freier Hand oder mittelst Formen) hier aber, unter Hinweis auf das früher Gesagte,

nur die Ausarbeitung eines Kelchglases mit Fuss als Beispiel besprochen werden soll. Vgl. Fig. 72; *(Benrath, Glasfabrikation).*

Fig. 72.



„An der 1,3—1,8 m langen Pfeife aufgenommen, im „Wallholze" in korrekte rundliche Form (A) gebracht, sowie zum „Kölbchen" aufgeblasen (B), lässt der zähe Glasklumpen, den unsere Abbildungen zeigen, vorläufig noch nicht erkennen, welche Form er anzunehmen bestimmt ist. Auch das folgende Entwickelungsstadium derselben (C) scheint, mit seinem durch Aufstampfen auf der Marbelplatte, Anwärmen und Behandeln mit dem (spatelförmigen) Plätteisen hergestellten ebenen Boden noch eher einer werdenden Flasche, als einem nach oben zu sich erweiternden Glase, anzugehören; aber schon weist die grössere Wandstärke am oberen Teile des flaschenförmigen Körpers darauf hin, dass hier für eine spätere Benutzung Material aufgespart worden. Sollte nun ein gewöhnliches Becherglas ohne Fuss hergestellt werden, so genügte schon die Entwickelungsstufe C, um den gläsernen Hohlkörper mit etwas flüssigem Glase am Hefteisen zeitweilig zu befestigen, ihn von der Pfeife abzusprengen und ihn, in gleich näher zu besprechender Weise, durch Erweiterung seiner oberen Oeffnung, die gewünschte Form zu erteilen; da das zu bildende Glas aber einen Fuss erhalten soll, klebt der Fertigmacher in der Mitte des Bodens eine Quantität Glas, die ihm von Gehilfen am Hefteisen gereicht wird, und von der er, sobald sie befestigt, sich die zur Bildung des Stengels erforderliche Menge mit der Schere abschneidet, an das werdende Gefäss D und formt aus dieser, seine Pfeife auf den Führungsarmen des Stuhles fortwährend rotieren lassend und den Glasklumpen mit der federnden Zange bearbeitend, den Stengel des Fusses (E, b). Unterdessen hat der Vorbläser, an einer zweiten Pfeife, eine kleine relativ dickwandige Hohlkugel aufgeblasen; er bringt die der Pfeifenöffnung gegenüber liegende Oberfläche derselben mit dem untern Ende des Stengels in Berührung, heftet

sie hier an das noch weiche Glas des letzteren an und sprengt sie, mit einem Tropfen Wasser und leichtem Schlage, von seiner Pfeife ab, wodurch der in Ausarbeitung befindliche Glaskörper das Aussehen von F annimmt. Nachdem die Pfeife, an der das werdende Glas haftet, von dem Gehilfen übernommen, und der hohle unterste Teil des Fusses angewärmt worden, geht sie wieder in die Hände des Fertigmachers über, der nunmehr mit einer stärker federnden Zange, dem „Auftreibeeisen“, in den hohlen Teil des Fusses, wie das schon in F angedeutet, hineinfährt, denselben unter rascher Drehung der Pfeife am Rande ausweitet und allmählich zu einer ebenen Platte umformt, die mit der Schere beschnitten, und deren Ränder durch Rundschmelzen vor der Arbeitsöffnung des Ofens geglättet werden. Nachdem in beschriebener Weise der Fuss vollendet, wird nunmehr in der Mitte der unteren Fläche desselben das Hefteisen mit einer kleinen Quantität Glas angeheftet (H), und, ist dieses geschehen, das Arbeitsstück von der Pfeife, in der Höhe der in diese Abbildung eingetragenen punktierten Linie e abgesprengt. Wieder geht es nun in die Hände des Gehilfen über, der es vor der Arbeitsöffnung des Schmelzofens, oder eines eigenen, zu diesem Zwecke dienenden, mit eigener Heizung versehenen, kleinen „A u f t r e i b o f e n s“ in der Weise anwärmt, dass hauptsächlich die obersten, grössere Stärke im Glase besitzenden Partien der Kelchwandung erweichen, und es dann dem Meister zurückbringt. Letzterer fährt mit seinem Auftreibeeisen in die obere Oeffnung des Glases, erweitert diese allmählich, t r e i b t s i e a u f, gibt den Kelchwänden durch Bearbeitung mit Auftreibe- und Plätteisen die gewünschte Form, beschneidet mit der Schere den oberen Rand des Kelches (J), lässt ihn durch den Gehilfen rund schmelzen, und gewinnt, wenn erforderlich zuletzt noch einmal mit Auftreib- und Plätteisen nachhelfend, hiedurch das Kelchglas, das noch am Hefteisen haftet, in der gewünschten Form“ *(Benrath)*.

Das Hohlglas unterliegt nach der Ausarbeitung zunächst einer sorgfältigen K ü h l u n g im Kühlofen und dann meistens nach dem S c h l i f f, mindestens dem Abschleifen der Näbel oder dem Einschleifen der Stöpsel. Diese Arbeit zerfällt in das R a u h s c h l e i f e n, K l a r s c h l e i f e n (Doucieren) und das P o l i e r e n); bei ordinärer Ware kommt nur ersteres in Betracht. Alles geschieht auf rasch rotierenden Scheiben, von Gusseisen für Rauhschliff unter Verwendung von Sand und Wasser, von Sandstein beim Klarschliff unter Hilfe von reinem Wasser und auf Scheiben von Holz, Blei oder Kork unter Verwendung von Englischrot beim Polieren.

Nach dem Weisshohlglas seien zunächst mit ein paar Worten die getrübten und farbigen Alkaligläser erwähnt. Bei den weissen, durchscheinenden bis ganz undurchsichtigen Kalkgläsern (Alabaster- und Reisglas, Milch- oder Beinglas) spielt das völlig opake Milchglas die erste Rolle. Es sind zu unterscheiden: Glas, dessen Trübung auf gewöhnlicher Entglasung beruht (Alabasterglas, an das Réaumur'sche Porzellan anschliessend); Glas, dem Zinnoxyd oder phosphors. Kalk (Knochenasche) als trübendes Medium zugesetzt wurde (Milchglas, Beinglas) und thonerdereiches Milchglas (Kryolithglas). Gefärbt werden die Kalkgläser: türkisblau (opak) durch Kupfer, blau durch Kobalt, violett durch Mangan, grün durch Eisenoxydul (bouteillengrün, bräunlicher durch Braunstein), blaugrün durch Kupfer, grasgrün durch Chrom, gelb durch Eisenoxyd und Braunstein (auch beim Schmelzen gebildete Schwefelalkalien färben gelb), grünlichgelb durch Uran, schwarz durch gleichzeitige Anwendung von viel Eisenoxyd, Mangan, Kupfer und Kobalt oder durch Laven und Hochofenschlacken (Hyalithglas). Gelb wird auch als Lasur gefärbt: das Glas wird mit einem dünnen Brei aus Chlorsilber, Thon und Wasser bedeckt und dann nach dem Trocknen der Rotglut ausgesetzt; das Glas nimmt dann oberflächlich gelbe bis orange Färbung an.

II, 4. **Fabrikation des Bleikrystalls.** Wenn auch in älteren, sogar ganz alten Gläsern schon Bleioxyd enthalten ist, so ist doch die Einführung von Bleikrystall (Flintglas) in den Grossbetrieb wohl den englischen Hütten des 18. Jahrhunderts zuzuschreiben, von wo aus sich dann die Industrie weiter verbreitete. Benutzt wird heutzutage noch meist der bereits (1830) von *Dumas* angegebene Satz: Sand 100, Mennige 66,7, kalz. Potasche 33,3 T., der einem Glase: SiO^2 53,8, PbO 35,1, K^2O 11,1 % entspricht; hiezu treten noch Salpeter und Braunstein, sowie Brocken. Halbkrystall ist ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Alkaliblei- und Alkalikalkglas, z. B. mit dem Satze von *Schür*: Sand 100, Mennige 25, kohlens. Kalk 25, Soda 27,5. — Wird Bleikrystall bei Holzfeuerung in offenen Hafen erschmolzen, so ist der Betrieb wesentlich der früher besprochene; beim Schmelzen in gedeckten Häfen im Steinkohlenfeuer wird, da guter Krystall 13—24 St. Schmelzzeit erfordert, gleichzeitig geschmolzen und ausgearbeitet, d. h. aus einigen Häfen gearbeitet, während andere im Schmelzen begriffen sind. Auf den Bleikrystallbetrieb hat die *Siemens*'sche Regenerativheizung günstig eingewirkt, da dadurch der gedeckte Hafen mit seinen Uebelständen auch bei Steinkohlenbrand beseitigt

wurde. — Bezüglich der formgebenden Ausarbeitung kann einfach auf das früher Gesagte verwiesen werden.

Gefärbt wird das Bleiglas viel häufiger als das Kalkglas, da die Färbung durchgehend glänzender ausfällt. Es wird entweder der Bleikrystall in der Masse gefärbt oder — und das ist das häufigere Verfahren — dem aus Blei- oder Kalkglas geformten Produkte wird ein farbiger Ueberzug aufgeschmolzen, es wird „überfangen“. Das Ueberfangen geschieht sowohl von aussen durch Eintauchen des fertigen oder halbfertigen Arbeitsstückes in gefärbte Masse oder umgekehrt durch Ueberziehen eines gefärbten dünnen Stückes mit einer dicken Schichte farblosen Glases; auch wird das gefärbte Glas in Stangen („Zapfen“) verwendet, von denen ein Teil an dem geblasenen „Kölbchen“ befestigt und dann darauf ausgebreitet wird; oder endlich wird eine dünnwandige Hohlkugel aus dem gefärbten Glase erblasen, dann durch Oeffnen daraus eine „Glocke“ gebildet und in diese die zu einer Kugel geblasene für das Arbeitsstück nötige weisse Masse heiss eingeführt und dann aufgeblasen. — Im opaken weissen Bleiglas (Milchglas) haben wir als Trübungsmittel Zinnoxyd und phosphorsauren Kalk. Blau gefärbt wird Bleiglas mit Kobalt, Himmelblau mit Kupfer, Violett mit Mangan, Rot mit Kupfer oder Gold, Grün durch Kupfer, Eisenoxydul oder Chrom, Gelb durch Lasieren mit Chlorsilber, Schwarz durch gleichzeitige Anwendung von Kobalt, Mangan, Eisen und Kupfer. Rauchgrau für Schutzbrillen wird hervorgebracht durch Mischen von Eisen- und Kupfergrün mit dem Violett des Mangans; oder durch Mischen von Kupfergrün mit dem Braunrot des Nickeloxyds. — Bezüglich des Rotfärbens sei noch Folgendes ausgeführt: Für Rotfärbung in der Masse wird fast nur Gold verwendet, für überfangenes Glas das dunklere Kupferrot. Der „Goldrubin“ war schon *Libavius* und *Kunckel* bekannt; der eigentliche Grund der Rotfärbung ist aber erst in neuerer Zeit klar gelegt worden. Früher verwendete man Goldpurpur (pag. 290), indes ist jedes Goldsalz geeignet und färben schon minimale Goldmengen. Gold löst sich farblos oder topasartig im Glase und meist erhält man auch beim Erkalten eben solches Glas. Erhitzt man dieses Glas dann wieder auf niedere Rotglut, so läuft es durch Ausscheidung feinverteilten Goldes rubinrot an; geht man hiebei zu hoch, so wird es von ausgeschiedenen Goldkörnchen „leberig“. Der „Kupferrubin“ ist analog durch ausgeschiedenes metallisches Kupfer rotgefärbt, aber durchsichtig, im Gegensatz zum Aventurin; auch hier erstarrt die Schmelze farblos und die rubinrote Färbung entsteht erst beim Wiederanwärmen als

Anlauffarbe. (Vgl. Aventurin pag. 374; ein opakes rotes Kupferglas war schon den Römern als Hämatinon bekannt.)

Aeusserlich wird nachträglich der Bleikrystall häufig noch durch Bemalung und Schliff dekoriert. Bei der Glasmalerei werden einzelne Teile mit einer dünnen Schicht eines Schmelzglases überzogen, das sich dann durch seine Färbung von der weissen oder anderweitig gefärbten Grundmasse abhebt. Im Gegensatz zum Ueberfangen wird die färbende Glasschicht als feines Pulver aufgetragen und nachträglich in Fluss gebracht. „Befrorenes Glas" wird durch Aufstreuen von Glaspulver und leichtschmelzbarem Fluss und Anbackenlassen desselben erzielt; „Eisglas" (craqueliertes Glas), auf der Oberfläche von feinen Rissen durchsetzt, wird durch Eintauchen des nicht fertig geblasenen rotglühenden Stückes in Wasser, Wiederanwärmen und Fertigblasen dargestellt. Irisierende Ueberzüge sind eine dünne Haut eines durch Metalle gefärbten Wismuthoxydflusses. — Das Schleifen findet in ähnlicher Weise statt, wie bei gewöhnlichem Glas. Zum „Mattieren" des Glases benutzt man nach *Tilghman* das Sandstrahlgebläse; mittelst eines Luftstrahles gegen die Oberfläche des Glases geschleuderter Sand bringt in kürzester Zeit ein vollkommenes Matt hervor. In ähnlicher Weise werden Zeichnungen hervorgebracht. Geätzt und auch mattiert wird Glas mittelst Flusssäure und Fluoriden.

II, 5. **Röhren-, Perlen- und Stabfabrikation.** Glasröhren werden in der Weise hergestellt, dass Glas an der Pfeife zu einem Kölbchen ausgeblasen, dieses Kölbchen am Boden an ein Hefteisen befestigt wird, und nun Pfeife und Hefteisen nach entgegengesetzten Seiten hin gezogen werden. Das Kölbchen streckt sich beim „Ziehen" und geht in der Mitte in eine Röhre über; doch muss, damit der Querschnitt überall der gleiche bleibe, Luft in die Pfeife geblasen und müssen Pfeife und Hefteisen in übereinstimmender Richtung gleichmässig gedreht werden. — Die meisten Perlen sind nichts weiter, als kurze Röhrenstücke, wie z. B. an den langen Perlen oder „Schmelzen" deutlich zu sehen. Die Röhren werden mit einer starken Schere zerschnitten; die Schmelzen sind so direkt fertig, die „Stickperlen" werden noch in Kohlepulver eingebettet erhitzt, um die Enden abzurunden: schliesslich werden sie durch Schütteln mit Kleie poliert. Andere Perlen, z. B. die „Barockperlen", sind Produkte der Lampenglasbläserei; die massiven „Paterln" werden in folgender Weise hergestellt. Der Arbeiter taucht einen konischen, spitz zulaufenden Eisenstab in Thonschlicker und nimmt, nachdem

dieser im Arbeitsloch des Ofens getrocknet ist, etwas Glas aus dem Hafen. Hält er nun den Stab in die Höhe, so durchbohrt er das Glas und es entsteht ein Ring, den er durch Drehen zur Perle formt. Nach dem Erkalten wird die Perle vom Stabe abgeschoben, abgeschliffen und poliert. Die Wachsperlen werden aus Glas geblasen, mit Perlenessenz (aus den Schuppen des Weissfisches hergestellt) gefüllt, getrocknet und mit Wachs ausgegossen. Rote und gelbe Perlen werden mit Farben (in Gummi arabicum) gefüllt, die Spiegelperlen mit einer leichtflüssigen Legierung (vgl. pag. 273) ausgegossen.

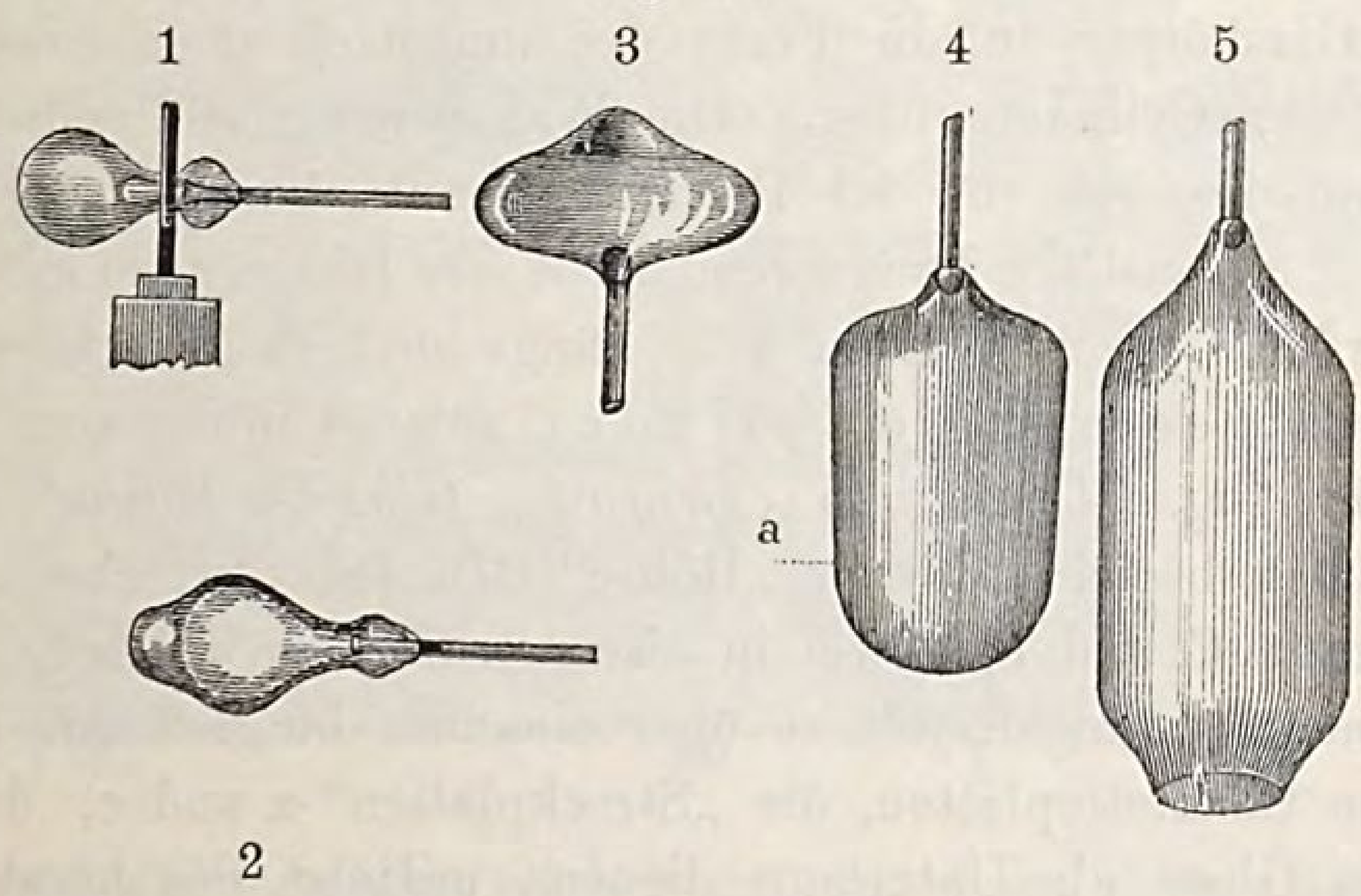
Aehnlich den Röhren werden die Glasstäbe gezogen, aber aus massiven auf dem Marbel geformten Glascylindern. Ist der Cylinder mit farbigem Glase überfangen, so zieht sich der Ueberzug mit der Masse gleichmässig aus und der ganze Stab bleibt dünn überfangen. Vereinigt man verschiedenfarbige Stäbe („Elemente") durch Aneinanderlegen und Vereinigen nach dem Erweichen zu einem gemusterten Gesamtstab und zieht aus, so zeigt der ausgezogene Stab das gleiche Querschnittmuster, nur in entsprechender Verjüngung. Dies kann wiederholt und können so die kompliziertesten Muster hergestellt werden. Wird an einen Cylinder aus einfarbigem Glas parallel der Längsaxe ein andersfarbiger Glasstab angeschmolzen und er nun unter schnurartigem Drehen ausgezogen, so liegt der andersfarbige Faden schraubengangartig dem ausgezogenen Stabe auf. Stellt man Stäbe in einer Thonform am Rande auf, senkt einen erweichten Vollcylinder farblosen Glases in den freien Raum der Form, staucht ihn nun zusammen, bis der freie Raum innerhalb und zwischen den Stäben gefüllt ist, und zieht nun aus, so überragen die Verzierungen den Rand des Mantels nicht, sondern sind in der Hauptmasse eingebettet. Aus solchen und ähnlichen „Elementen" werden die Millefiori, die Mosaik- und Filigrangläser, die retikulierten Gläser u. s. w. zusammengesetzt und geformt. — Auch flache Reliefs (aus Sand und Pfeifenthon durch Pressen gewonnen und gebrannt oder aus Biscuitmasse) können als „Inkrustationen" in Glas eingebettet werden. — Zieht man Glasstäbe zu ganz feinen „Fäden" aus, so erhält man das Material zu Glasgespinnsten. Gelockte Fäden bilden die sog. „Glaswatte", Fäden, die sich filzen lassen, die „Glaswolle".

II, 6. **Tafelglasfabrikation.** Das geblasene Tafelglas und seine Formungsarten sind (im Gegensatz zum später zu besprechenden gegossenen oder gewalzten Glas) schon lange bekannt. Im 11. Jahrhundert wird die Herstellung des Tafelglases durch Blasen

und Strecken als bekannt erwähnt. Dieser Cylinder- oder Walzenglasfabrikation erwuchs schon frühe in der an die Fabrikation der „Butzenscheiben" sich anlehnenden Mondglasfabrikation starke Konkurrenz. In beiden Fällen wird, wie näher entwickelt werden soll, aus einem dickwandigen „Kölbchen" das Tafelglas geblasen. — Während früher das Tafelglas meist kalkarm war, ist man jetzt von Seiten der Mehrzahl der Glasfabriken zu kalkreichem, hartem, elastischem und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigerem, schwerer erblindendem Glase übergegangen. *Benrath* nimmt als mittlere Zusammensetzung modernen Tafelglases: SiO^2 73,0, CaO 13,5, Na^2O 13,5%, und berechnet daraus als Sätze: auf 100 T. Sand 34 T. Soda (90%) oder 44 T. Glaubersalz (95%) und 3 T. Kohle, dann 33 T. Kalkstein (56%) oder 25 T. gebrannten Kalk (75%). Die Anfertigung des Gemenges erfolgt in der früher besprochenen Weise; Glaubersalz und Kohle werden für sich gemengt und dann erst Sand und Kalk zugemischt. Der Braunstein, wo er verwendet wird, ist erst dem erschmolzenen Glase vor dem Läutern zuzusetzen, da er sonst von der Kohle reduziert würde. Das Schmelzen erfolgt in der früher gegebenen Art.

Das Formen des Cylinder- oder Walzenglases erfolgt zunächst am Schmelzofen durch zwei Mann, den „Anfänger" und den „Fertigmacher". (Vgl. Fig. 73, *Benrath*, *Glasfabrikation*).

Fig. 73.



Der „Anfänger" nimmt mit der Pfeife eine bestimmte Menge Glas, den „ersten Posten" auf, stützt die Pfeife auf einen eisernen Haken und erhält sie in drehender Bewegung, um das aufgenommene Glas gleichmässig um den Knopf zu verteilen. Dann nimmt er den „zweiten Posten" auf, bringt in den „Marbel" und bildet durch Drehen einen

sphäroiden Rotationskörper. Nun nimmt er den „dritten Posten“ auf, erteilt diesem durch Marbeln birnförmige Gestalt und bringt durch Einblasen von Luft die erste Höhlung hervor. Nun übernimmt der „Fertigmacher“ die Pfeife, nimmt den „vierten Posten“ auf, bringt die Hauptmasse des Glases mit dem „Plätteisen“ vor die Pfeife, ruft auf der „Gabel“ vor dem Pfeifenknopf eine Einschnürung der Masse hervor 1 (Abb. links oben) und erweitert unter „Marbeln“ den Hohlkörper durch Blasen zur Gestalt 2 der Abb. links unten. Er wärmt wieder an und bläst, die Pfeife senkrecht in die Höhe haltend, die Masse zur Form einer „Haube“ oder „Kappe“ (3, zweite Abb. oben). Nun erwärmt er den dickern Teil der Haube und formt durch Blasen und pendelartiges Schwingen (in der „Schwenkgrube“) die Hohlkörper zur Gestalt 4 der zweitletzten Abb. rechts, dann nach nochmaligem Anwärmen der von a nach unten gerichteten Partie zur „Walze“ (zum „Cylinder“). Hat die Walze die volle Länge erreicht, so wird an die Mitte des Bodens eine kleine Menge heissen Glases geheftet und so der dadurch bedeckte Teil des Bodens erweicht. Bläst der Fertigmacher nun in die Pfeife, verschliesst die Mundöffnung mit dem Daumen und wärmt den vordern Teil der Walze im Werkloche, so durchbricht die erwärmte Luft den Boden; die Ränder der Oeffnung werden mit der Schere gerade geschnitten (5, letzte Abb.). Wird dann der untere konische Teil angewärmt und lässt der Bläser die Pfeife rasch um die Längsachse rotieren, so erweitert sich dieser Teil infolge der Centrifugalwirkung und es geht der Glaskörper in die Form des nur nach oben geschlossenen, geradwandigen Cylinders über. Die Walze wird schliesslich mittelst des Rundsprengeisens von der Pfeife getrennt, in einem „Kühlhafen“ gekühlt und mittelst des Langsprengeisens der Länge nach aufgesprengt. — So werden Cylinder bis zu 1 m Länge und darüber hergestellt.

Der aufgesprengte Cylinder gelangt in den sog. Streckofen, der Fig. 74 und 75 (*Benrath, Glasfabrikation*) abgebildet ist. Der Ofen besteht aus der „Röhre“ BB, dem „Streckraum“ A und dem Kühlraum C und hat zwei in eisernen Rahmen ruhende, auf ebenfalls eisernen Führungsleisten ee über einander hingleitende dünne abgeschliffene Chamotteplatten, die „Streckplatten“ a und c, die dem zu streckenden Glase als Unterlage dienen; mittelst des herabsenkbaren Schiebers i kann die Verbindung zwischen Streck- und Kühlraum, von denen jeder seine eigene Heizung besitzt, geschlossen gehalten, somit die Temperatur jedes der beiden Räume selbständig reguliert werden. Der Ofen wird von drei Mann bedient, von denen der „Schürer“ ausschliesslich die Feuerungen b und d zu besorgen und die „Walzen“ ff

in die Röhre einzutragen hat. Der „Strecker" empfängt die bis in den Streckraum vorgeschobene Walze, bringt sie auf die Streckplatte a, wo

Fig. 74.

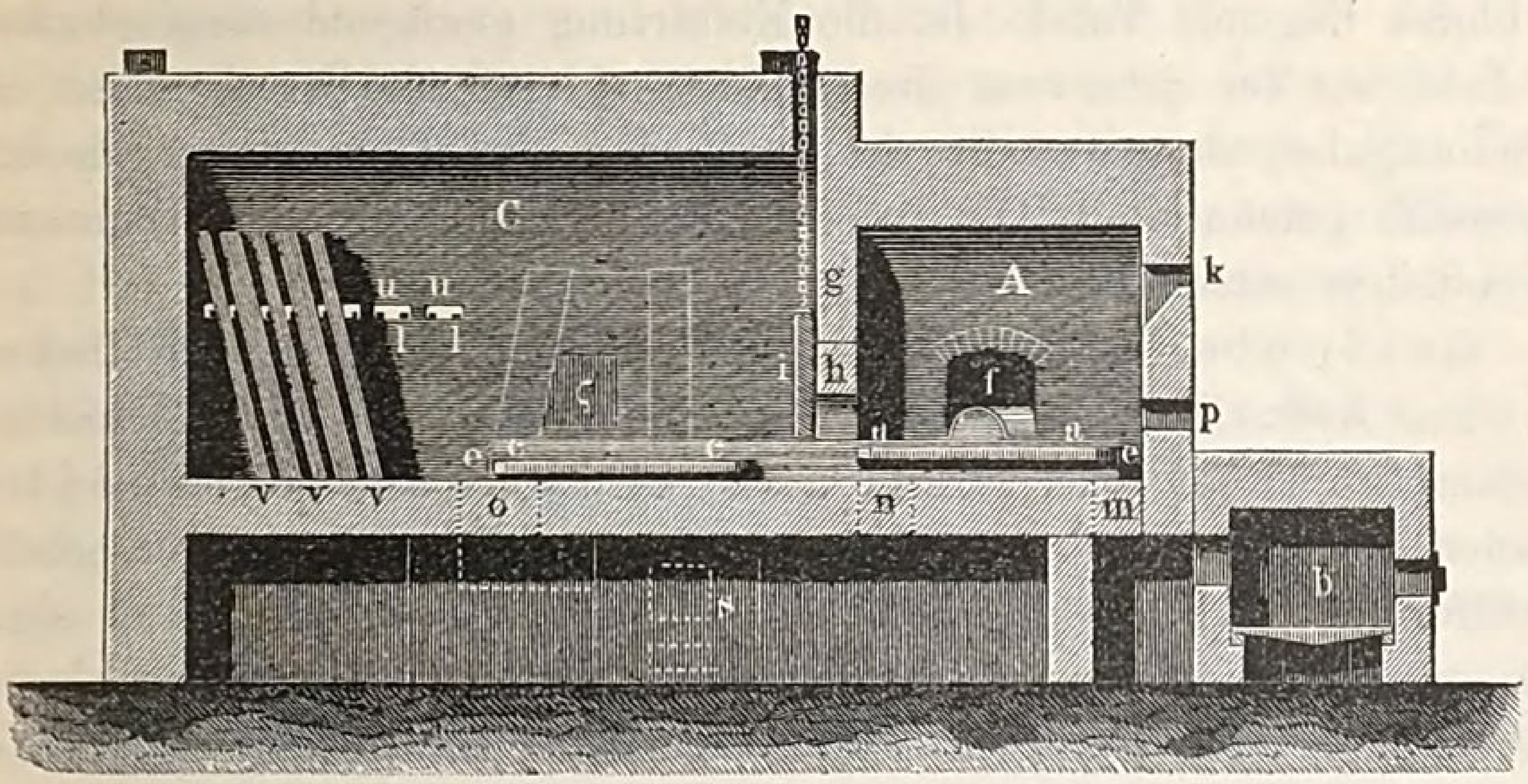
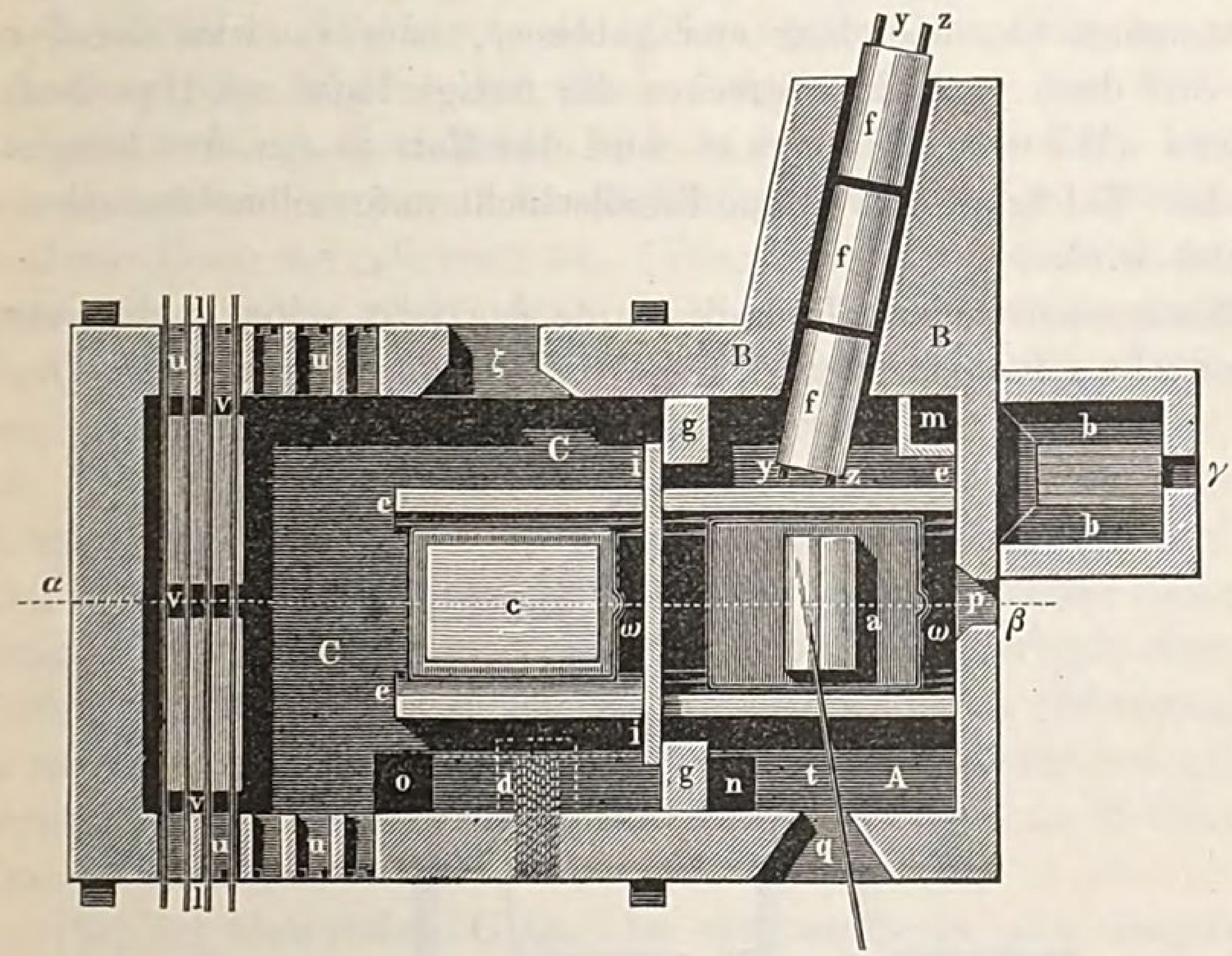


Fig. 75.



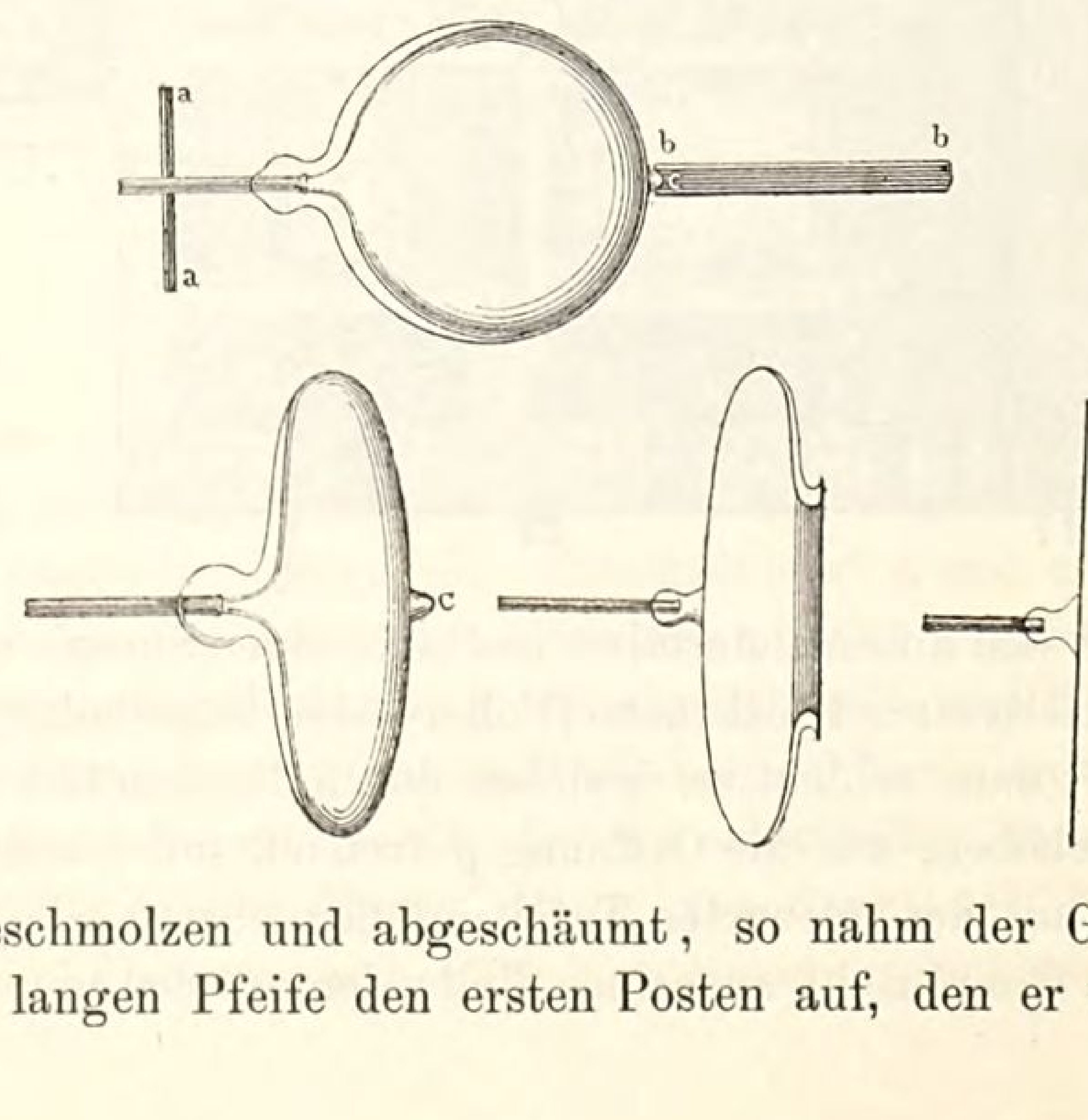
sie erweichend sich auseinanderfaltet und mit einer Stange auseinandergelegt und mittelst einer Holzkrücke (Polier- oder Bügelholz) geebnet und geglättet wird; dann schiebt er, nachdem durch den Gehilfen der Schieber i zeitweilig gehoben, vor die Oeffnung p tretend, mit einem Eisen den Streckstein a mit der geebneten Tafel auf den oberen Gleitschienen in den Kühlraum C und zieht an seiner Stelle den auf den untern Schienen

gleitenden Stein c in den Streckraum. Der beide Ofenräume trennende Schieber i wird dann wieder herabgelassen, und während auf c eine zweite Walze ausgebreitet und geebnet wird, erstarrt die auf a im Kühlofen liegende Tafel. Ist die Erstarrung genügend vorgeschritten, so hebt sie der jetzt vor die Oeffnung ζ tretende Strecker mit der Scheibengabel ab und stellt sie gegen einen durch den Ofen gehenden Eisenstab gelehnt auf. Die Tafel wird schliesslich mit dem Diamanten in Scheiben zerschnitten.

Geripptes Tafelglas wird erhalten, wenn das „Kölbchen" vor dem Auftreiben zur „Haube" in eine innen cannelierte Metallform gestampft und geblasen wird. — Bauchige Fensterscheiben werden aus ebenen hergestellt durch Erweichen auf passenden glatten Hohlformen. — Für Glasmalerei wird das „Cathedralglas" eigens präpariert; es soll zwar den grösseren Teil des Lichtes durchlassen, aber infolge einer Rauhheit der einen Fläche einen andern Teil des Lichtes zurückwerfen. Es wird z. B. das zu blasende Glas vor der Pfeife in Quarzsand, Marmormehl u. s. w. gewälzt, dann wieder Glas aufgenommen etc. und dann erst geblasen, oder es wird der Streckstein und dann nach dem Strecken die fertige Tafel mit Gips bestreut. — Beim „Mousselinglas" wird das Matt in der Art hergestellt, dass dem Tafelglas eine dünne Emailschicht aufgeschmolzen oder aufgefrittet wird.

Nach einer andern Technik wurde das jetzt selten mehr erzeugte Mondglas hergestellt; vgl. Fig. 76 (*Benrath, Glasfabrikation*). War

Fig. 76.



das Glas geschmolzen und abgeschäumt, so nahm der Gehilfe an der gegen 2 m langen Pfeife den ersten Posten auf, den er allmählich zu

einer Masse von 8—9 kg ansammelte und möglichst gleichmässig vor der Pfeife verteilte. Er bliess nun zunächst die erste Höhlung in den „Posten", gab ihm durch Marbeln die Form zweier mit der Basis zusammenstossender Kegel und bildete durch Rollen über die Kante des „Schneideeisens" an der der Pfeife entgegengesetzten Seite einen Knopf und dann auf der Seite der Pfeife eine Einschnürung. Der Posten wird wieder angewärmt und dann, während der Bläser seine Pfeife auf den Barren a a, den Knopf des Postens auf das Widerlager b b stützt, unter steter Drehung zur Hohlkugel aufgeblasen (obere Abb.). Das Glas wird wieder erwärmt, nun aufgeblasen, bis der Boden um den Knopf herum eine Stärke von 1,5—2 mm erreicht hat und nun durch rasches Drehen der Pfeifen in einen abgeflachten Rotationskörper (erste Abb. unten) verwandelt. Der Gehilfe hat indessen mit dem Hefteisen heisses Glas aufgenommen und heftet das Eisen an den Knopf. Ist diese Verbindung fest geworden, so wird das Stück von der Pfeife abgesprengt und die weitere Ausarbeitung erfolgt am Hefteisen. Das Glas wird unter Drehen weissglühend gemacht und der Meister versetzt nun das noch im Werkloche des Ofens befindliche Glas in raschere Rotation. Nun beginnt die durch das Absprengen der Pfeife entstandene Oeffnung, das „Maul", sich zu erweitern; der Rand biegt sich nach aussen und es nimmt der Hohlkörper die in der mittleren Abb. gegebene Form der „Krone" an. (Von dieser Form stammt der Name dieser Glasgattung: Crownglas.) Das Arbeitsstück wird nun aus dem Werkloche herausgezogen und durch möglichst rasche Rotation zu einer senkrecht auf dem Hefteisen stehenden ebenen Scheibe (letzte Abb. — der Durchmesser der Scheibe ist zu klein gezeichnet!) von 1,5 mm Stärke bei 1,5 m Durchmesser geformt. Das Glas wird durch einen Schnitt an der einen Seite des centralen dickeren Teiles, des „Ochsenauges", in zwei ungleiche Kreisabschnitte zerlegt; diese halbmondförmigen Tafeln kommen auf den Markt. Das Ochsenauge verwertete man früher auf „Butzenscheiben". Das Mondglas hat sehr hübschen Glanz und kann auch in ganz dünnen Scheiben (z. B. für „Deckgläser") hergestellt werden.

III, 1. **Gewalztes Glas.** Im Gegensatz zu den besprochenen Darstellungen des Tafelglases steht die Herstellung des gewalzten Spiegelglases, das wie erwähnt zuerst wohl in Frankreich durch *Néhou* hergestellt wurde. — Als Gemengesätze seien nach *Pélouze* angegeben der ältere Satz mit Soda: Sand 100, Kalkstein 34,5, Soda 17,2 T. (Zusammensetzung des Glases: SiO^2 77,03, CaO 7,43, Na^2O 15,54) und der neuere Satz mit Sulfat: Sand 100, Kalkstein 37,

Glaubersalz, kalz. 37, Kohle 2,5 T. (Zusammensetzung des Glases: SiO^2 73,05, CaO 15.16, Na^2O 11,79%). Meist wird jetzt mit Sulfat gearbeitet und das kalkreichere Glas dargestellt; auf Wahl reiner Materialien ist bei der Dicke des dargestellten Glases besonderer Wert zu legen. Das Gemenge wird im *Siemens*'schen Ofen geschmolzen und geläutert; die Häfen werden dann, nach Entfernung der Galle, mittelst Kranen aus dem Ofen gehoben, zum Giesstisch gefahren und auf denselben ausgegossen. Der Giesstisch bestand bis in die erste Hälfte dieses Jahrhunderts aus einer Bronzeplatte von beträchtlicher Stärke, die auf einem niederen starken Holzwagen ruhte. Jetzt ist dieser kostspielige Tisch durch eine abgehobelte, häufig aus mehreren Teilen gefügte gusseiserne Platte von 15—20 cm Dicke ersetzt, der auf niedrigen Rädern auf einem Schienengeleise läuft. Ueber die zähe Glasmasse läuft sogleich eine hohle Gusseisenwalze in der ganzen Breite des Tisches, an dem Randleisten die Dicke der Scheibe bestimmen. Der Tisch wird sodann mit der Scheibe vor den Kühlofen gefahren und die Scheibe von demselben in den Kühlofen geschoben, wo sie langsam erkaltet. — In ähnlicher Weise wird auch das dünne gewalzte Tafelglas (rolled plate) hergestellt, wie auch die ebenen gläsernen Dachpfannen (Biberschwänze). Schon in den 50er Jahren hat *Bessemer* vorgeschlagen, das Glas unmittelbar aus den Häfen zwischen zwei rotierende hohle, innen gekühlte Walzen zu giessen und so in eine Scheibe zu verwandeln. In ähnlicher Richtung sind neuerdings von *Picard* und von *Simon* Patente genommen worden. Sollten sich diese Erfindungen bewähren, so stände eine grosse Umwälzung der Fabrikation bevor.

Nach beendeter Kühlung kommen die Platten zum Schleifen. Sie sind auf beiden Seiten uneben, wellig und unten von Sand (aus dem Kühlofen) rauh. Sie sind so für Oberlichter etc. direkt verwendbar, müssen aber für andere Zwecke geschliffen werden, wobei sie viel an Dicke verlieren. Auch hier haben wir das Rauhschleifen, Klarschleifen (Doucieren) und Polieren. Beim Rauhschleifen schleifen sich zwei Glasplatten gegenseitig ab oder es ist eine Glas- und eine Eisenplatte angeordnet; beim Klarschleifen sind stets zwei Glasplatten angeordnet, und das Polieren erfolgt durch Reiben mit Polierfilzen.

Das Belegen der Spiegel geschieht gewöhnlich durch Auftragen eines Zinnamalgams (vgl. pag. 274). Auf einem horizontalen steinernen Tische wird ein Stanniolblatt ausgebreitet, darauf Quecksilber aufgerieben und dann etwa 5 mm hoch aufgegossen. Auf das Quecksilber wird die sorgfältig gereinigte Glasplatte aufgeschoben und,

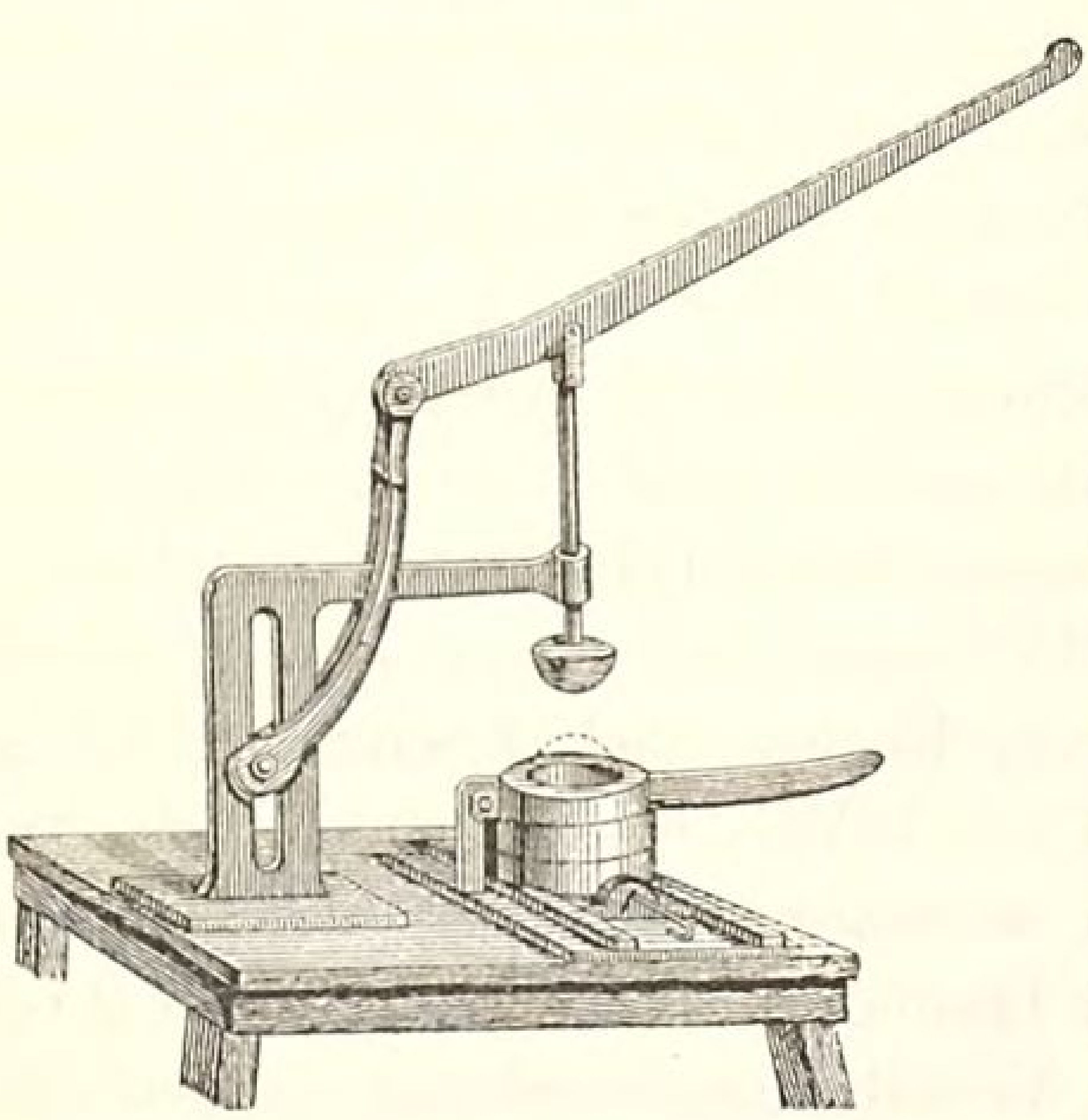
nachdem man den Tisch etwas geneigt hat, dass das überschüssige Quecksilber abfliessen kann, das auf Quecksilber schwimmende Glas beschwert, um den Rest des Quecksilbers seitlich herauszudrücken. Es bleibt so ein Amalgam mit 20—25% Quecksilber fest haften; der Rest an Quecksilber fliesst beim Aufrechtstellen der belegten Spiegel in einigen Wochen ab. — Wegen der schädlichen Einwirkung der Quecksilberdämpfe auf die Arbeiter ist man vielfach zum Belegen mit Silber übergegangen. Als Versilberungsflüssigkeit dient eine nach *Liebig's* Angaben bereitete, unmittelbar vor dem Gebrauche hergestellte Mischung einer natronhaltigen ammoniakalischen Silberlösung („Versilberungsmischung" aus 100 Vol. einer Lösung von Ammonnitrat, sp. Gew. 1,115; 140 Vol. Silbernitratlösung, auf 10 T. Wasser 1 T. Silbernitrat enthaltend, und 750 Vol. Natronlauge vom sp. Gew. 1,050) und einer zuckerhaltigen Lösung von Kupfertartrat („Reduktionsmischung" aus 1 Vol. Zuckerlösung, hergestellt durch Lösen von 50 g weissem Candiszucker in Wasser, einstündigem Kochen nach Zusatz von 3,1 g Weinsäure und Verdünnen auf 500 cc, 1 Vol. Kupferlösung, erhalten durch Lösen von 2,857 g trocknem weinsaurem Kupfer unter Zufügen von etwas Natronlauge bis eben zur Lösung und Verdünnen auf 500 cc, und 8 Vol. Wasser). 50 Vol. der Versilberungsmischung werden mit 250—300 Vol. Wasser von 20—28° Wärme verdünnt, dann 10 Vol. der Reduktionsmischung zugefügt; dies Gemisch kommt in einen mit Guttapercha ausgelegten Kasten, in dem die zu versilbernden Platten zu je zweien eingesetzt sind. Nach einigen Stunden lagert sich ein dichter fester Silberspiegel ab. Die dünne Silberschicht ($^1/_{1000}$ mm) wird zum Schutze noch mit einem galvanischen Kupferniederschlage überzogen und gefirnisst. — Platinspiegel lassen sich durch Einbrennen von Platinchlorid, mit Borsäure und Lavendelöl als Paste aufzutragen, herstellen, Goldspiegel durch Versilbern gelben Glases oder durch Vergoldung auf nassem Wege, der Versilberung entsprechend.

III, 2. **Gepresstes Glas.** Schon die ägyptischen Hütten scheinen Glas in Hohlformen gepresst zu haben. Diese Technik blieb aber bis in unser Jahrhundert ein nur bei Herstellung von Glaskurzwaren gelegentlich benutztes Hilfsmittel und erst seit Anfang dieses findet sie ausgedehntere Verwendung. Bis vor kurzem gab man, da die Masse sich an das Innere der Form möglichst genau anschliessen soll, dem leicht schmelzbaren Bleiglase den Vorzug vor dem härteren, zäheren Kalkglase; erst in neuerer Zeit hat man das teure Bleiglas durch bleifreies Material ersetzt.

Bereits bei Besprechung des Hohlglases haben wir gesehen, dass

beim Blasen zuweilen metallene Formen Verwendung finden, in denen das Glas durch Luftdruck an die Innenwandung derselben gepresst wird. Aehnliches geschieht auch beim Pressglas, nur wirkt hier an Stelle des Luftdruckes ein der Höhlung des herzustellenden Gegenstandes entsprechender Metallkern, der durch ein Hebelwerk (vgl. Fig. 77; *Benrath, Glasfabrikation*) in die noch flüssige Masse hineingetrieben und bis zu genügender Erstarrung des Glases darin belassen wird. Es lassen sich so natürlich nur flache Gegenstände, Teller, Schalen, auch Becher neben Kurzwaren liefern, Flaschen sind nicht herstellbar. — Beim *Siemens*schen Presshartglas gibt die Form dem bis zur Plastizität erweichten Glase ausser der Gestalt auch die erforderliche plötzliche Abkühlung, d. h. die dadurch veranlasste Härte. (Vgl. pag. 356.) Verwendet werden Metall- und Thonformen; besonders gut lässt sich die Formung und Härtung von Tafel- und Spiegelglas, Gussplatten u. s. w. vornehmen. — In neuester Zeit bringt die „Aktiengesellschaft für Glasindustrie, vormals *Fr. Siemens*“ Glasgegenstände in den Handel (Tafel- und Hohlglas), die von einem mitten im Glase liegenden Drahtnetz durchzogen sind. Dieses wird in die noch flüssige oder plastische Masse eingeführt und ist vom Glas völlig umgeben, also vor dem Rosten völlig geschützt. Solche Gegenstände aus „Drahtglas“ sollen nicht zerspringen und nicht zusammenfallen, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden, und werden für Laboratorien, sowie zur Glasbedachung als Schutzmittel bei Feuersbrünsten empfohlen.

Fig. 77.



Wasserglas. Im Anhange an das eigentliche Glas ist hier auch kurz das Wasserglas zu besprechen, das sich, abgesehen von seiner Zusammensetzung, durch seine Löslichkeit in heissem Wasser vom gewöhnlichen Glase unterscheidet und deshalb von seinem Entdecker *v. Fuchs* (1818) obigen Namen erhielt. Es werden unterschieden Natronwasserglas, Kaliwasserglas und Doppelwasserglas, beide Basen enthaltend; diese werden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure (Quarz, fein gepulverten Feuer-

stein) mit Potasche, resp. Soda und Kohle oder auch Glaubersalz mit Kohle. Nach *Fuchs* bestand das Gemenge zu Wasserglas aus:

	Kieselsäure	Potasche	Soda	Holzkohle
Kaliwasserglas	100	66,6	—	6,6
Natronwasserglas	100	--	51,1	6,6
Doppelwasserglas	100	28,0	22,0	6,6.

Buchner, der das Glaubersalz in die Fabrikation einführte, gab als Satz: Quarz 100, kalz. Glaubersalz 60, Holzkohlenpulver 15—20 Tle. — Der Satz scheint indessen sehr verschieden zu sein, da die Gläser in ihrer Zusammensetzung sehr schwanken; für das Natronwasserglas z. B. wird angegeben $2Na^2O . 5SiO^2$; $Na^2O . 3SiO^2$ und $Na^2O . 4SiO^2$; es ist also immer bedeutend kieselsäurereicher als das Metasilicat $Na^2O . SiO^2$. — Das Wasserglas wird in Glashäfen oder auch in Flammöfen mit vertiefter Sohle erschmolzen, und man erhält ein meist von Eisenoxydulsilicat grünlich gefärbtes Glas. Das durch Abschrecken zerbröckelte oder gepulverte Glas wird mit Wasser gekocht, bis keine groben Stücke mehr vorhanden, und die Lösung vom Schlamm, der sich beim Stehenlassen abscheidet, abgezogen. Es kommen Lösungen mit 33 und 66°/o in den Handel.

Auch durch Kochen von Kieselsäure mit Alkalilauge unter Druck 6—8 Atmosphären) wird Wasserglas hergestellt; die Lösung wird zur Syrupkonsistenz eingedampft und bildet nach dem Erkalten eine schwach gelbliche Gallerte, die an der Luft vollkommen eintrocknet.

Verwendet wird das Wasserglas zum Imprägnieren von Holz und Stoffen (zum Schutz gegen Feuersgefahr), zur Herstellung billiger Seifen (!), ferner zur Fabrikation von Kunststeinen (Zusetzen zu Kalk, Sand etc.), zum Anstreichen von mit Kalk verputzten Wänden (zur Erzielung von Wetterfestigkeit). In letzteren Fällen bilden sich unlösliche Silicate. Auch Farben lassen sich mit Wasserglas auf getünchten Wänden befestigen, doch lässt sich zu diesem Verfahren, zur „Stereochromie“, nur Kaliwasserglas verwenden; Natronwasserglas bildet Auswitterungen von Natriumcarbonat. (Vor der Stereochromie, die wir *v. Fuchs* verdanken, fand für Wandmalerei die „Frescomalerei“ Anwendung, bei der auf die frisch gestrichene, noch Calciumhydroxyd enthaltende Wand Farben aufgetragen wurden, die der sich bildende kohlensaure Kalk festhielt.)

Litteratur: *Benrath*, die Glasfabrication. — *Tscheuschner*, Glasfabrikation.

SCHWEFEL, SCHWEFLIGE SAEURE UND SCHWEFELSAEURE.

Schwefel; Schwefelkohlenstoff.

Schwefel. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde von den Römern bereits durch Ausschmelzen aus seinen Erzen gewonnen und zum Räuchern, zum Anzünden von Feuer u. s. w. verwendet. Diente früher für die Gewinnung von schwefliger und Schwefelsäure als ausschliessliches Rohmaterial, ist aber jetzt meist durch die billigeren Kiese verdrängt.

Der Schwefel findet sich in der Natur gediegen, oft in rhombischen Krystallen, in Sicilien, Spanien, Russland, Japan u. s. w., auch in den Stassfurter Salzlagern sind erhebliche Schwefelmengen gefunden worden. Den meisten Schwefel liefert Sicilien; im Jahre 1889 betrug die dortige Produktion 416 600 Tonnen, von denen 367 800 (und zwar fast 1/3 nach Nordamerika) ausgeführt wurden. Der gediegene Schwefel ist meist vulkanischen Ursprungs, entstanden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure:

$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + S^3$$

oder durch Zerlegung schwefelreicher Sulfide durch die Hitze, wie sie jetzt noch in Stein- und Braunkohlenlagern vorkommt, deren Masse stark mit Eisenkiesen durchsetzt ist, wobei die durch Verwitterung der Kiese entstehende Wärme die Sublimation von Schwefel veranlasst. Auch werden Sulfate zu Sulfiden, z. B. Gips zu Schwefelcalcium, durch organische Stoffe reduziert; Schwefelcalcium geht an der Luft unter Abscheidung von Schwefel wieder in Gips über.

Wie aus den natürlich vorkommenden, gediegenen Schwefel enthaltenden Schwefelerden der Schwefel gewonnen wird, soll nachher besprochen werden; hier sei zunächst erwähnt, dass in geringer Menge

zuweilen auch Schwefel erhalten wird durch Destillation von Kiesen, z. B. Schwefelkies, FeS^2. Dieser gibt bei Luftabschluss geglüht, Schwefel ab unter Bildung von FeS oder Fe^3S^4:

$$FeS^2 = FeS + S.$$

$$3FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2.$$

Das Glühen erfolgt in thönernen Röhren, die hinten eine verschliessbare Oeffnung zum Einfüllen der Kiese haben und vorn zu einer Spitze verengt sind. Sie liegen reihenweise in Oefen; als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechkästchen. Gewöhnlich treibt man nur $^1/_3$ des Schwefels ab; das bei hoher Temperatur schmelzende FeS greift sonst die Röhren zu stark an. Auch beim Rösten von Kiesen entsteht unter Umständen freier Schwefel. — Die Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen soll später besprochen werden, ebenso die Gewinnung des Schwefels der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken. Auch aus der Asche der Seepflanzen (aus Kelp und Varec) wird Schwefel gewonnen, wie gezeigt werden soll. — Die Gewinnung des Schwefels aus natürlich vorkommenden Sulfaten (Gips etc.) ist bis jetzt nicht in lohnender Weise gelungen; auch die eben erwähnten Schwefelgewinnungsarten kommen der Verarbeitung der natürlichen Schwefelerden gegenüber nicht in Betracht.

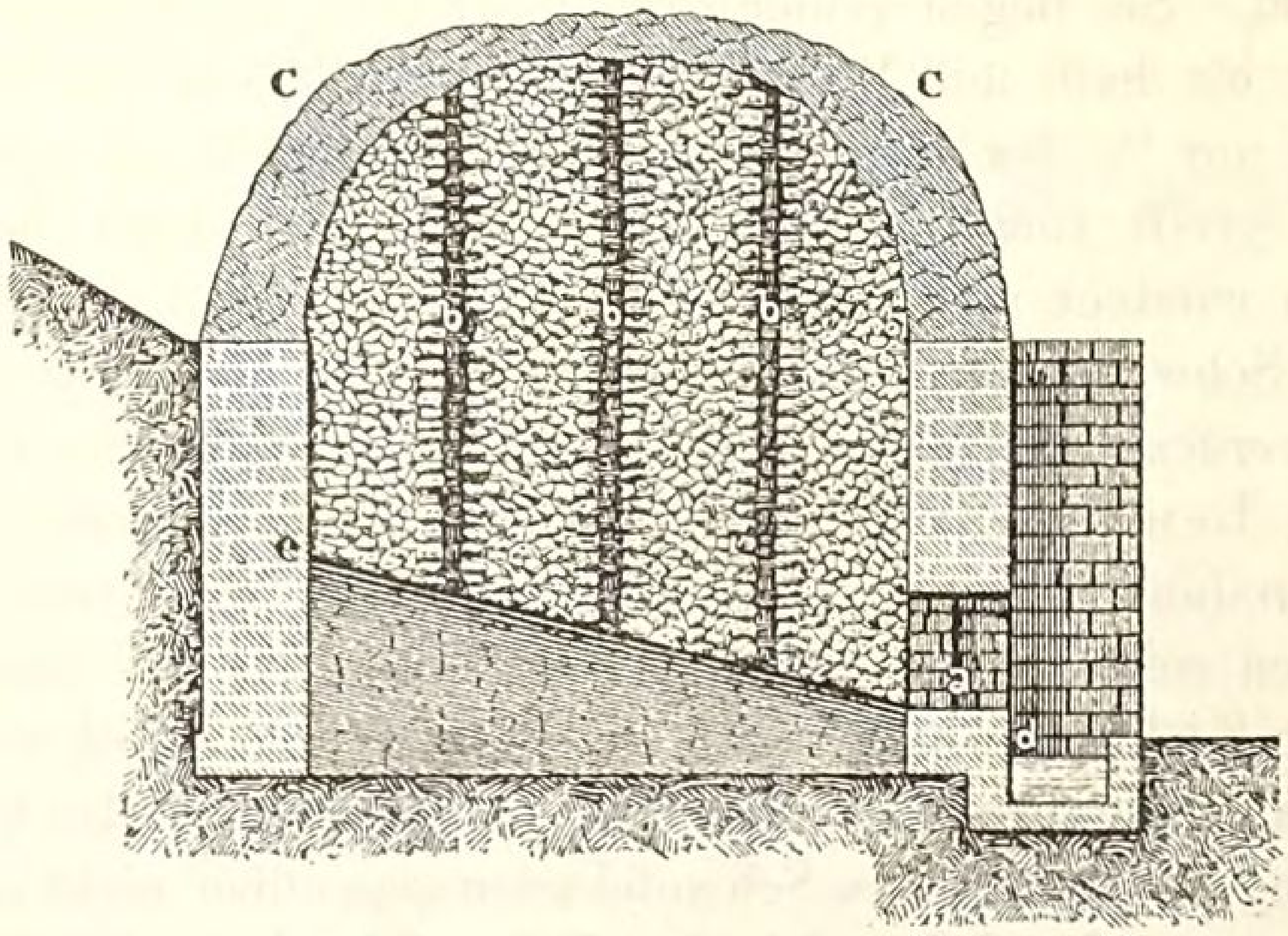
Gewinnung des Schwefels der Schwefelerden. Die Schwefelerden sind die Gemenge des gediegenen Schwefels mit Gips, Kalk, Mergeln, Thon etc.; das bedeutendste Vorkommen ist, wie erwähnt, dasjenige in Sicilien, wo 30—40 Meter mächtige Lager den Kalkstein und Gips des Tertiärgebirges durchsetzen. Die Schwefellager werden dort in zwei Klassen eingeteilt, einerseits Lager, welche zu Tage treten (solfatare), schwefelgetränkte Erdschichten in der Umgebung erloschener Vulkane, andrerseits Lager, welche in der Tiefe liegen (solfare), in denen der Schwefel so innig mit dem sedimentären Gestein durchsetzt ist, dass er bergmännisch gewonnen werden muss. Die letzteren Lager sind die wichtigsten; sie liefern nahezu die ganze Menge des im Handel vorkommenden Schwefels. Die Erze werden in Sicilien in drei Klassen geteilt:

	Wirklicher Gehalt	Ausbeute
Reichste Erze	30—40%	20—25%
Reiche „	25—30 „	15—20 „
Gewöhnl. „	20—25 „	10—15 „.

Nach *Parodi's* Berechnungen (1874) soll der disponible Vorrat Siciliens noch cca 10 Mill. Tonnen betragen, also etwa Mitte nächsten Jahrhunderts zu Ende gehen; andere Berechnungen geben mehr als das Doppelte.

Der Abbau der Schwefelerde erfolgt meist noch in sehr primitiver Weise; der Schwefel derselben wurde früher durch Ausschmelzen in Calcarellen gewonnen, jetzt benützt man die etwas besseren Calcaronen, während das rationellere Ausschmelzen in gusseisernen Apparaten oder in Thongefässen dort nicht üblich ist. Ein Calcarone ist in Fig. 78 *(Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie)* abgebildet. Die

Fig. 78.

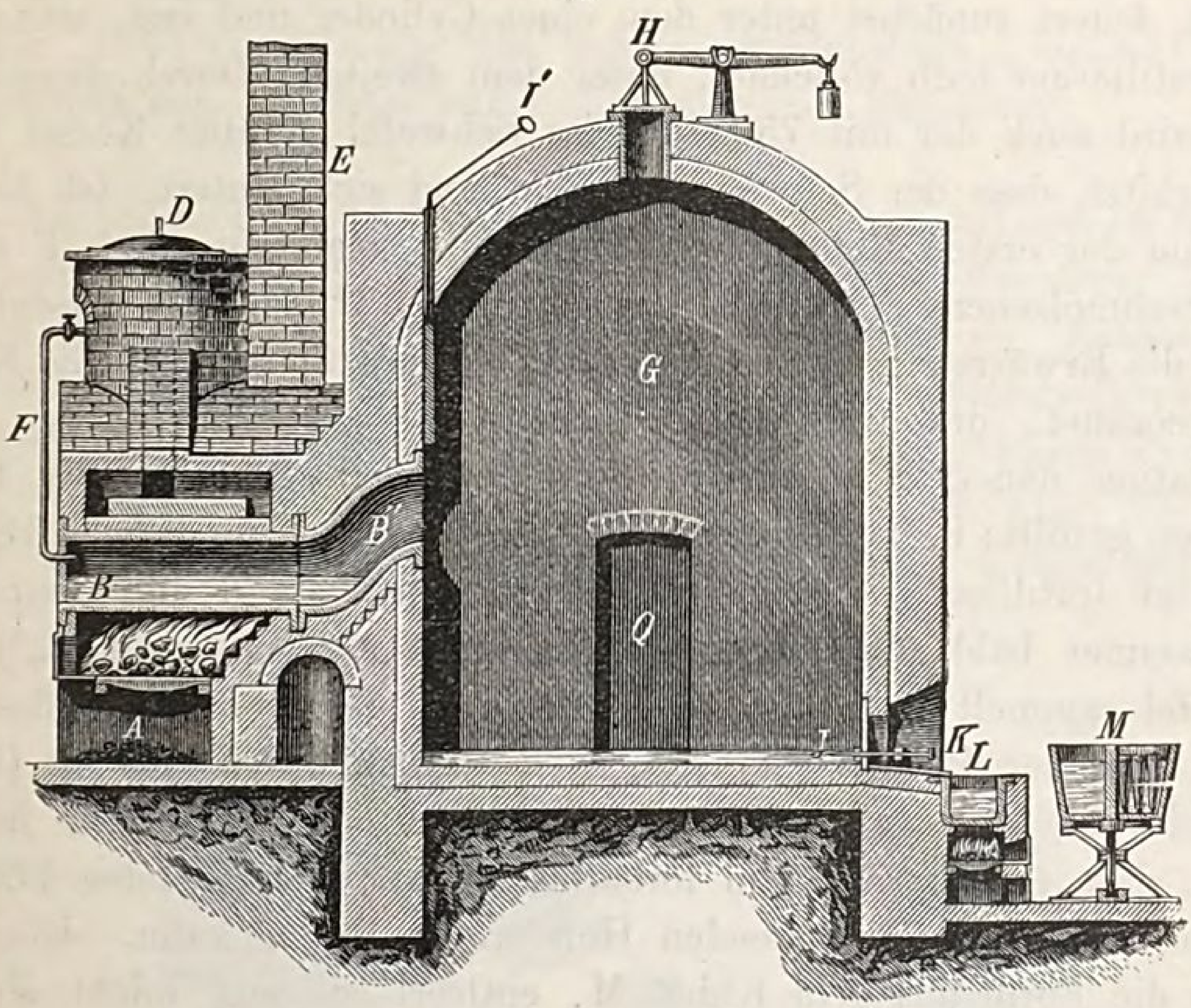


Calcarellen waren einfache flache runde Gruben von 2,5 m Durchmesser und 0,4 m Tiefe, in denen die Schwefelerze in einem Haufen aufgeschichtet und abends in Brand gesetzt wurden. Am Morgen hatte sich am Rande der Vertiefung flüssiger Schwefel angesammelt, der ausgeschöpft wurde; man fuhr fort, bis abends der Haufen ausgebrannt war. Jetzt werden die Gruben viel grösser gemacht; sie haben einen Durchmesser von 10 m und eine Tiefe von 2,5 m und werden, wo möglich, an einen Abhang gelegt, damit man am tiefsten Teil der Grube einen nach aussen führenden Kanal anlegen kann. Die Grube wird mit Gipssteinen ausgemauert und das Mauerwerk mit einer glatten Decke von Gips überzogen. Diese Calcaroni werden dann mit Schwefelerz gefüllt und mit demselben ein abgestumpfter Kegel darauf gebaut, indem man mit Hilfe grösserer Erzstufen Luftkanäle freihält. Das Ganze wird mit Erzpulver überschichtet, dieses wiederum mit ausgebranntem Erz bedeckt und dann der Schwefel in den Zugkanälen entzündet. Der durch die Hitze ausgeschmolzene Schwefel läuft in dem nach aussen führenden Kanal ab, wird ausgeschöpft und in Formen gegossen; ein Schmelzprozess nimmt einige Wochen in Anspruch. Die Ausbeute ist oben angegeben; die zum Ausschmelzen des einen Teiles

des Schwefels erforderliche Wärme wird durch Verbrennen des andern Teiles geliefert. Es erscheint dies natürlich unrationell, allein in Sicilien ist Rohschwefel das billigste Brennmaterial.

Raffination des Schwefels. Der so erhaltene sicilianische Rohschwefel, der noch mehrere Prozente Verunreinigungen (erdige Beimengungen, auch zuweilen etwas Arsen) enthält, wird besonders in Frankreich, in der Nähe von Marseille, raffiniert und zwar durch Destillation aus gusseisernen Retorten. Eine derartige Anlage veranschaulicht Fig. 79 *(Muspratt)*. Zu beiden Seiten des gemeinschaftlichen Schmelzkessels D ist je eine eiserne Retorte angeordnet, die aus dem geraden, vorn durch eine wegzunehmende Scheibe geschlossenen Cylinder B und dem daran anschliessenden, in Form eines Schwanenhalses nach oben gebogenen Cylinder B′ besteht. Unter dem vorderen Teile von B liegt der Feuerraum A; die Flamme schlägt um den geraden Teil des Cylinders B und zieht dann nach oben; dort dient sie zum Schmelzen des Schwefels in dem erwähnten gemeinschaftlichen Kessel D und zieht dann in den gemeinschaftlichen Kamin E. Die Retorte mündet in die aus Backsteinen gemauerte Kammer G; der Schieber J′ dient zum willkürlichen Schliessen der Retorte. Am einen Ende der Kammer befindet sich eine Thüre Q. Am untern Teil einer anderen Seite der Kammer ist ein schräger Ausschnitt durch eine guss-

Fig. 79.



eiserne Platte geschlossen, in welcher sich ein Loch von 1 cm Durchschnitt befindet, das durch die etwas konische Stange JK geschlossen oder mehr oder weniger geöffnet werden kann. Der durch die Oeffnung sickernde Schwefel fliesst auf eine Platte von Gusseisen und von da in den Kessel L, der auf einem Ofen steht. Neben diesem Ofen befindet sich ein Drehkübel M, der durch Scheidewände in 6—8 Fächer geteilt ist.

Zur Darstellung von Stangenschwefel beschickt man die beiden Retorten B und B′ mit je 300 kg möglichst trockenem und reinem Rohschwefel, schliesst die Retorten mittelst der auflutierten Deckel, feuert zunächst unter dem einen Cylinder und erst, wenn hier die Destillation halb vollendet, unter dem zweiten. Durch diese Feuerung wird auch der mit 750—800 kg Schwefel gefüllte Kessel D soweit erhitzt, dass der Schwefel schmilzt und sich läutert. Ist die Destillation der ersten Retorte vollendet, füllt man sie durch F aus D mit geschmolzenem Schwefel. Um die Luft in G bei ihrer Ausdehnung durch die Erwärmung ohne Druck entweichen zu lassen, ist die Klappe H angeordnet, die durch ein Gegengewicht ausbalanziert ist. Jede Destillation dauert 8 Stunden, alle 4 Stunden wird eine der beiden Retorten gefüllt; in 24 Stunden werde also in sechs Operationen 1800 kg Schwefel destilliert. Durch diese Destillationen steigt die Temperatur der Kammer bald über den Schmelzpunkt des Schwefels (112°), der Schwefel sammelt sich also in flüssiger Form. Steht die Flüssigkeit in der Kammer 12—18 cm hoch, so lässt man durch Oeffnen (bei K) den Schwefel langsam in den erwärmten Kessel L abfliessen, in dem Masse, dass ein Arbeiter ihn fortwährend mit einem runden Löffel in die im Drehkübel M stehenden Holzformen füllen kann. Ein Kind nimmt die Form aus dem Kübel M, entleert sie und reicht sie dem Arbeiter, der sie füllt und wieder in eines der Fächer stellt. So wird ein Fach nach dem andern gefüllt; während dessen erstarrt der Schwefel in den Formen und diese können wiederum benutzt werden.

Statt der hier gezeichneten Retorten hat *Dujardin* solche von linsenförmiger Gestalt angeordnet, die manche Uebelstände des Marseiller Apparates beseitigen sollen; wieder andere Retorten sind in deutschen und andern Werken im Gebrauche. — Zur Herstellung von Schwefelblumen verwendet man grössere Kondensationskammern, in denen der sich als krystallinisches Pulver kondensierende Schwefel nicht zum Schmelzen kommt. Auch hat man für Stangenschwefel statt der Kammer einen eisernen Cylinder angeordnet. Zuweilen lässt

man den geschmolzenen Schwefel in den Kammern erstarren und bringt die krystallinische Masse als Blockschwefel in den Handel.

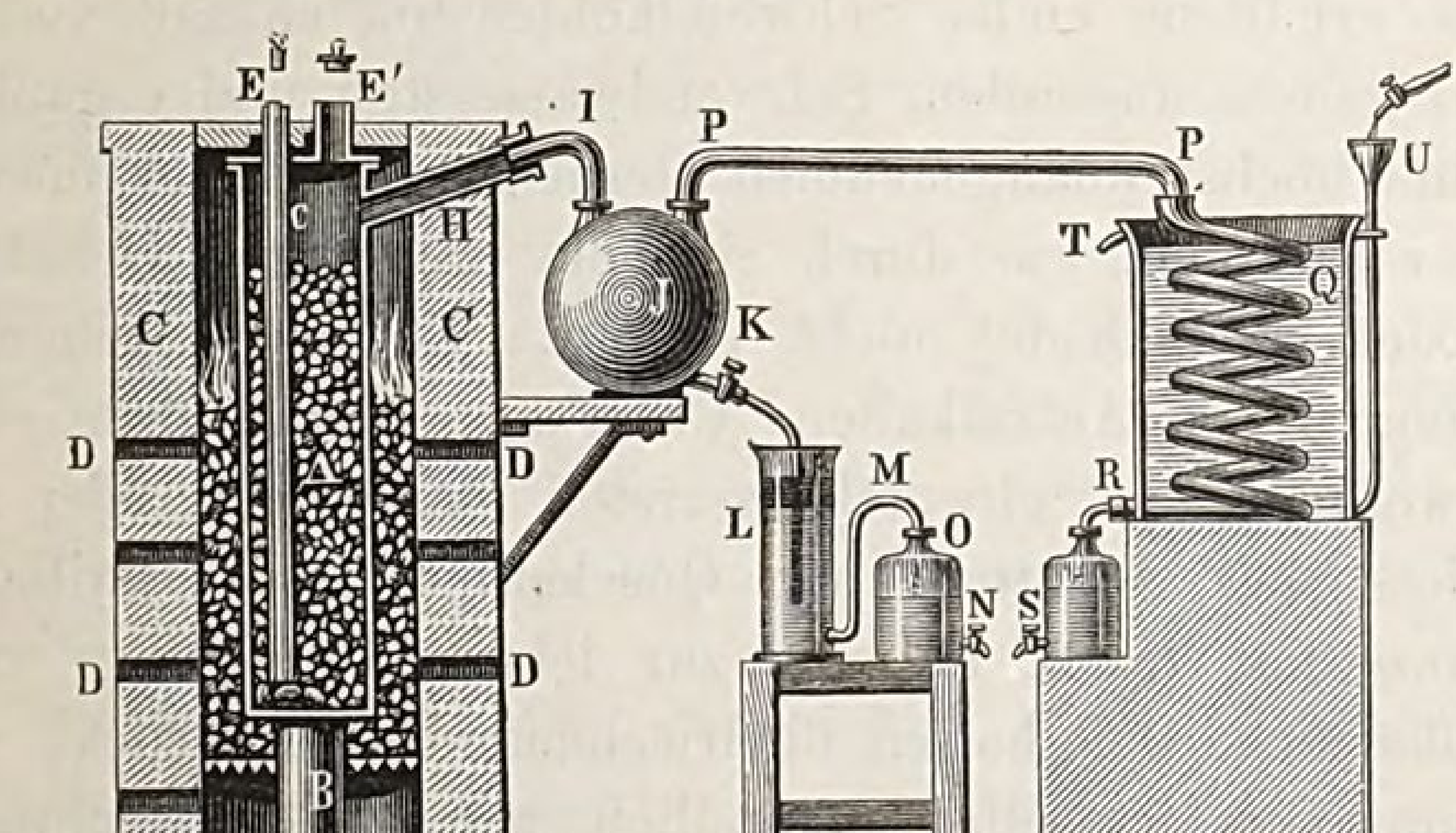
Schwefelkohlenstoff. Ehe wir zur schwefligen Säure übergehen, sei hier kurz auch des Schwefelkohlenstoffs gedacht. Die Entdeckung des Schwefelkohlenstoffs kommt *Lampadius* zu (1796), die Einführung der technischen Fabrikation desselben *Schrötter*, dessen Apparat die Grundlage aller späteren war. Besondere Verdienste erwarb sich *Deiss* sowohl durch Verbesserung der Fabrikation, als auch durch Vorschläge wegen Verwendung desselben zur Extraktion von Knochen, Oelsaat etc.

Die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs geschieht durch Einwirkung von Schwefel auf Kohle nach der Gleichung

$$C + S^2 = CS^2.$$

Die Kohle soll möglichst aschefrei sein und auch möglichst arm an Wasserstoff und Sauerstoff, die sonst zur Bildung anderer flüchtiger Verbindungen Veranlassung geben (Schwefelwasserstoff, org. Sulfide); der Schwefel wirkt am besten in Dampfform. Als Apparate verwendete man ursprünglich thönerne, jetzt gusseiserne Retorten. Einen *Perconcel*schen Apparat für kontinuierlichen Betrieb zeigt Fig. 80 (*Muspratt*). Ein Cylinder aus Gusseisen (von 2 m Höhe), aussen und innen

Fig. 80.



mit Thon lutiert, ruht auf einem gusseisernen Block B und ist von Mauerwerk umgeben. Der Deckel des Cylinders hat zwei Ansätze EE′; in dem einen E ist ein Porzellanrohr c angebracht, das 8—10 cm vom Boden endigt, wo es auf Koksstücken steht; der übrige Hohlraum ist mit porösen Holzkohlen gefüllt. Durch den zweiten Ansatz E′ können

von Zeit zu Zeit Holzkohlen eingetragen werden. Der seitliche Ansatz H ist durch Rohr I mit dem Ballon J verbunden, an dessen Boden das Rohr K (mit Hahn) eingesetzt ist. Dieses Rohr führt die verdichtete Flüssigkeit unter das Wasser einer Flasche L, von wo der unter dem Wasser angesammelte Schwefelkohlenstoff durch das Rohr M in eine Flasche O fliesst; er kann durch den Hahn N abgezogen werden. Was im Ballon J nicht kondensiert wird, geht durch Rohr PP in ein Schlangenkühlrohr Q aus Steingut oder Zink und von da durch R in eine zweite Flasche S. Das Rohr U dient zum Zuflusse kalten Wassers im Kühlgefäss; das warme Wasser fliesst bei T ab. Das Produkt dieser zweiten Verdichtung ist reiner, beträgt aber weniger, als das erste. — Der Apparat wird mit haselnussgrossen Holzkohlestücken (Bäckerkohle) gefüllt, dann wird das (von aussen wirkende) Feuer um den Cylinder entzündet. Ist die Hitze zur Rotglut gestiegen, so trägt man durch c Schwefel in Stangen ein; c wird sofort wieder verschlossen. Der Schwefel geht in Dampfform über und dieser Dampf streicht dann durch die glühenden Kohlen. Ist der Schwefel konsumiert, d. h. destilliert nichts mehr über, so wird frischer Schwefel eingetragen etc. Von Zeit zu Zeit wird der Cylinder mit frischen Kohlen beschickt; dann muss auf einige Zeit das Eintragen des Schwefels unterbrochen werden, bis die neue Kohle in Glut gekommen ist.

Der so erhaltene roh e Schwefelkohlenstoff enthält viel Schwefel (10—12%) gelöst, ausserdem Schwefelwasserstoff und organische Sulfide, die ihm höchst unangenehmen Geruch erteilen; er muss deshalb raffiniert werden, was durch einfache wiederholte Destillation (im Wasser- oder Dampfbade) nicht gelingt. Er muss vielmehr hiebei durch Lösungen von Aetzalkalien, Chlorkalk, Metallsalzen etc. durchgetrieben werden, die Schwefelwasserstoff etc. binden oder zerstören; auch schliessliches Schütteln mit Quecksilber und Destillation über reines Pflanzenfett (z. B. Palmöl) zur letzten Reinigung wird angewendet; pflanzliche Oele halten übelriechende Stoffe zurück. — Bei all diesen Operationen ist selbstverständlich wegen der Flüchtigkeit und Leichtentzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs grösste Vorsicht geboten.

Der reine Schwefelkohlenstoff bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche vom Sdp. 46° und 1,292 spez. Gewicht; bei längerem Aufbewahren färbt er sich gelb und nimmt widerlichen Geruch an. Findet Verwendung besonders zur Extraktion fetter Oele (s. sp.), dann auch zum Lösen von Schwefel und Phosphor, als Konservierungsmittel, zur Vertilgung der Phylloxera u. s. w.

Schweflige Säure.

Allgemeines; Verwendung. Die schweflige Säure wird meist in gasförmigem Zustande, direkt durch Verbrennung von Schwefel oder durch Rösten von Kiesen dargestellt verwendet, so z. B. in der Schwefelsäurefabrikation. Neuerdings kommt auch komprimierte, flüssige Säure in den Handel. Diese wird nach dem Verfahren von *Hänisch* und *Schröder* in der Weise gewonnen, dass man aus Röstgasen die schweflige Säure in Wasser absorbieren lässt, dieselbe aus der erhaltenen wässerigen Lösung durch Einleiten von Dampf wieder austreibt, die ausgetriebene Säure mittelst konz. Schwefelsäure trocknet und in der Kälte durch Druck verflüssigt. Die flüssige wasserfreie Säure besitzt den Siedepunkt -8^0; sie wird in eisernen Flaschen und Druckkesseln versendet.

Verwendet wird die schweflige Säure hauptsächlich in der Schwefelsäurefabrikation, dann in grosser Menge (auch flüssige Säure) bei der Cellulosedarstellung, ferner als Desinfektionsmittel, zum Schwefeln des Weines, zur Konservierung von Fleisch, sowie zum Bleichen von Wolle, Seide und Stroh, als „Antichlor" zum Entfernen von Chlor im gebleichten Papierstoff u. s. w. Ausser der schwefligen Säure finden Anwendung: Natriumbisulfit, fest und in Lösung, als „Antichlor" (s. o.), sowie zum Bleichen von Wolle und Seide, zum Konservieren u. s. f.; Calciumsulfit, in fester Form, wird bei der Anwendung durch Säuren zerlegt; Calciumbisulfit als Lauge, bes. bei der Holzcellulosefabrikation. Die durch Reduktion von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit mit Zink erhaltene, stark reduzierende Lösung von hydroschwefliger Säure (H^2SO^2 oder $H^2S^2O^4$) wird bei Herstellung von Indigküpen verwendet. Bez. des Natriumthiosulfates, das gewöhnlich aus Sodarückständen gewonnen wird, s. daselbst!

Darstellung; Röstöfen. Soll aus Schwefel schweflige Säure dargestellt werden, so wird er bei Luftzutritt verbrannt, was für Desinfektionszwecke u. s. w. in flachen Schalen, für die Schwefelsäurefabrikation u. s. f. in einfachen Oefen mit regulierbarem Luftzutritt („Schwefelöfen") stattfindet. Viel grössere Mengen von schwefliger Säure werden, wie bereits erwähnt, durch Rösten aus Kiesen hergestellt und zwar meist aus dem billigsten Kiese, dem Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit, FeS^2). (Während hier die Erzeugung der schwefligen Säure Hauptbetrieb ist und die Abbrände meist von geringem Werte sind, wird in andern Fällen die schweflige Säure als Neben-

produkt gewonnen, so beim Rösten von Zinkblende, Kupferkies, Kupfersteinen u. s. w.) Der Eisenkies brennt, einmal durch Feuer entzündet, von selbst weiter. Er wird nach

$$2FeS^2 + O^{11} = Fe^2O^3 + 4SO^2$$

zu Eisenoxyd und SO^2 oxydiert; doch entstehen auch $FeSO^4$ und $Fe^2(SO^4)^3$, die dann bei höherer Temperatur in Fe^2O^3 und SO^2, resp. SO^3 zerfallen:

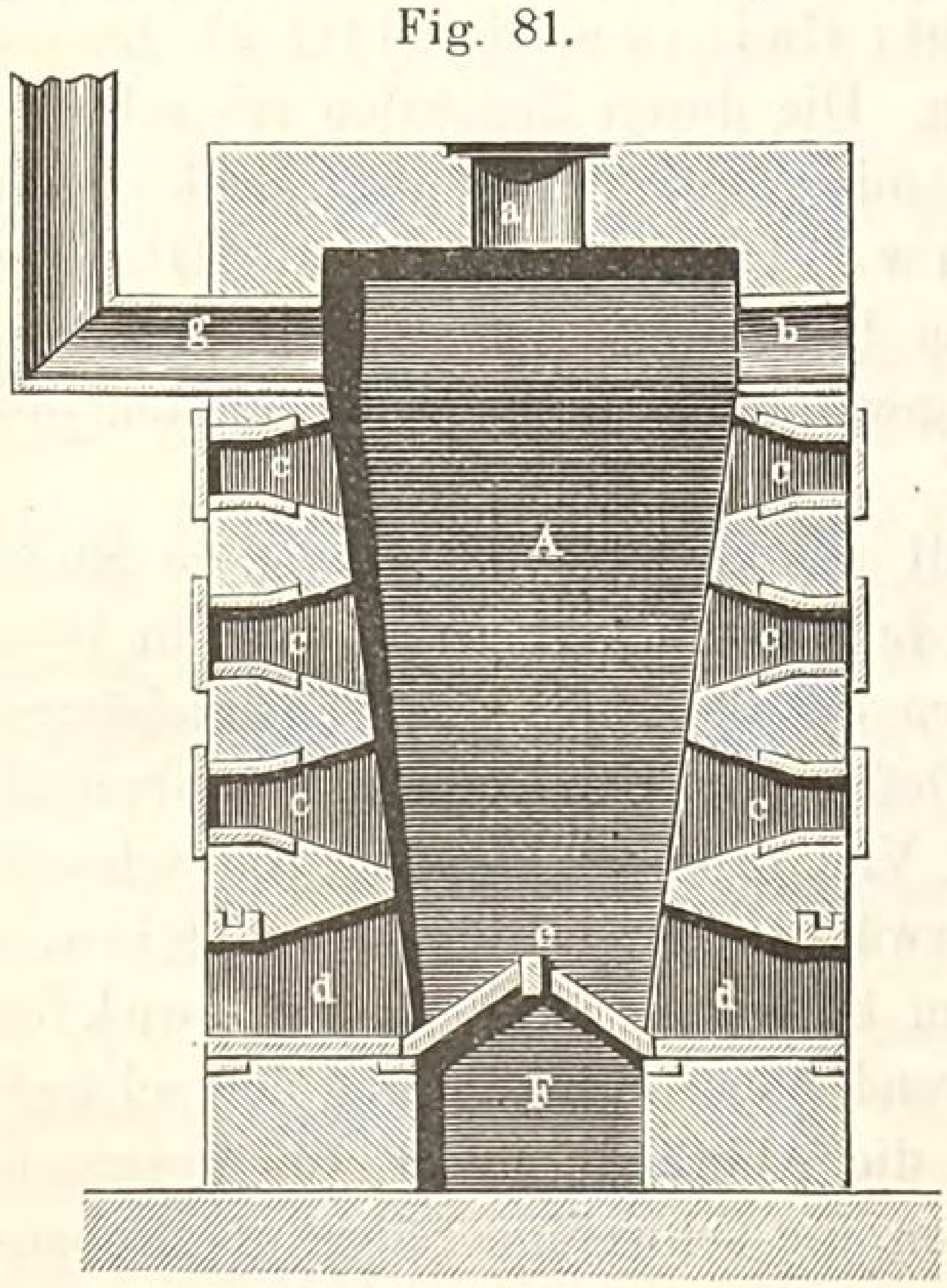
$$2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$$

$$Fe^2(SO^4)^3 = Fe^2O^3 + 3SO^3.$$

Die Verbrennung findet unter Wärmeentwicklung statt, so dass nur die Einleitung des Prozesses durch Entzünden der Kiese erforderlich ist, während dann derselbe von selbst weiter geht; doch bleibt stets Schwefel in den Abbränden zurück (3—4%). Manche Kiese enthalten Zink (z. B. die Meggener Kiese), dann auch Blei, Thallium, Selen, Arsen. Bei Zink- und Bleigehalt bleibt mehr Schwefel in den Abbränden zurück. Auch hat man vorgeschlagen, die Abbrände zinkischer Kiese auf Zink zu verarbeiten, durch passende Extraktion und Elektrolyse der Laugen; doch scheint dies bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelungen zu sein. Die Verarbeitung der Abbrände der kupfer- und silberhaltigen Riotintokiese vgl. pag. 223!

Vor dem Rösten werden die Kiese zerkleinert und durch Sieben geschieden in „Stückkiese" (wallnuss- bis eigross) und in „Schliech" oder „Feinkies". Je nach der Korngrösse werden dann zum Rösten „Stückkiesöfen" oder „Feinkiesöfen" verwendet.

Fig. 81.

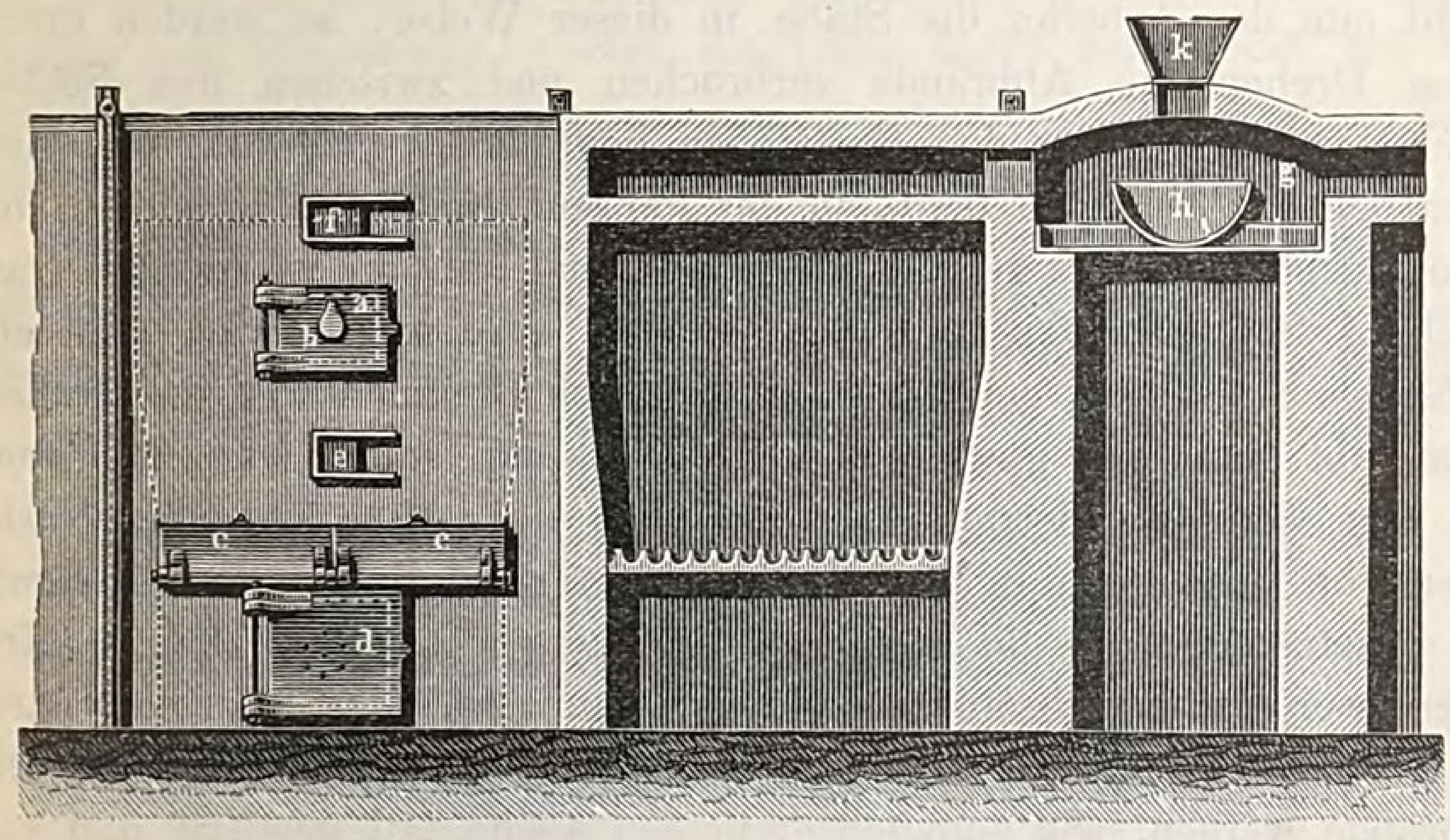


Betrachten wir zunächst die Verbrennung des Stückkieses, die immer in der Art stattfindet, dass die Verbrennungswärme zur Unterhaltung des Prozesses ohne Anwendung von besonderem Brennstoff ausgenutzt wird, so ist anzuführen, dass diese Verbrennung — wenn wir von dem für Gewinnung der schwefligen Säure nicht in Betracht kommenden Rösten in Haufen und Stadeln absehen — früher meist in kleinen Schachtöfen ohne Rost, sog. Kilns, stattfand, die auch jetzt noch zum Abrösten armer Erze, Bleisteine etc. gebraucht werden. Für die Zwecke

der Schwefelsäurefabrikation ist man jetzt allgemein dazu übergegangen, den Kiesöfen einen Rost mit Aschenfall zu geben. Einen Uebergang von den metallurgischen Schachtöfen zu den heutigen Rostöfen bilden die Freiburger Kilns für Röstung von Rohstein Fig. 81 *(Lunge, Sodaindustrie).* A Ofenschacht, a Einsatzöffnungen, b drei grössere Raumöffnungen, c drei Reihen Kanäle, in jeder Reihe drei kleinere Raumöffnungen, d drei Ausziehöffnungen auf jeder Seite, e Sattelrost, F Luftzuführungskanal, g Kanal zur Abführung der schwefligen Säure.

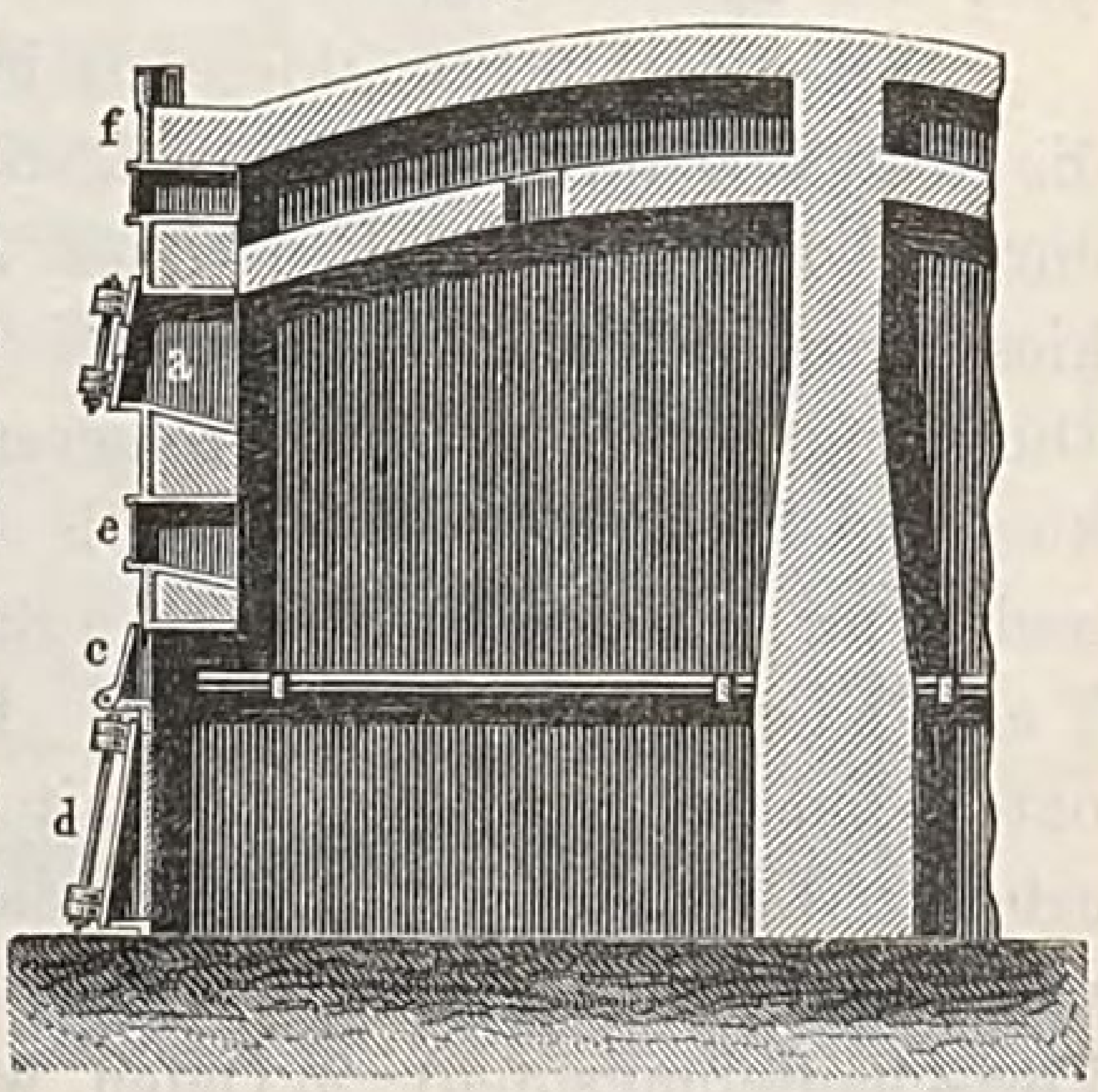
Einen neueren Stückkiesofen (Rostofen) zeigen Fig. 82 u. 83

Fig. 82.



(Lunge, Sodaindustrie). a ist die Arbeitsthür mit der Schiebeklappe b zum Beobachten des Ofeninneren; sie geht in Angeln und liegt, wie man aus Fig. 83 sehen kann, auf einem an die Frontplatte angegossenen, schief nach unten hervorragenden Vorsprunge auf, wobei die Berührungsflächen glatt abgehobelt und geschliffen sind, um luftdichten Schluss zu gewähren. Ganz in derselben Weise sind die Thüren cc für die Roste und d für den Aschenfall gebaut, während die kleine Arbeitsthür e und die in den Zugkanal führende Thür f, welche selten geöffnet werden, als Schieber konstruiert sind. (Die Oefen hier sind

Fig. 83.



als die letzten einer Reihe dargestellt, so dass sich der später zu besprechende Salpeterofen g mit dem Halbcylinder h, der Bodenplatte i und dem Trichter k unmittelbar daran anschliesst.) Auf den in der Abbildung eingezeichneten gusseisernen Trägern liegen die drehbaren Roststäbe. Diese Stäbe sind meist von quadratischem Querschnitt und lassen sich mittelst eines Schlüssels einzeln um ihre Achse drehen. Stellt man sie alle mit der Diagonale in die Horizontalebene ein, so ist der Zwischenraum zwischen den Stäben am kleinsten, so dass die Kiesstücke nicht zwischen den Stäben durchfallen können. Dreht man die Stäbe um 45^0, so ist der Zwischenraum am grössten. Dreht nun der Arbeiter die Stäbe in dieser Weise, so werden durch dieses Drehen die Abbrände zerbrochen und zwischen den Stäben durchgedrückt. Unter den Roststäben liegt der Aschenfall, über dem eigentlichen Röstraume liegt ein der ganzen Ofenreihe, 10 Oefen und mehr, gemeinsamer Zug- oder Flugstaubkanal, der die vereinigten Gase abführt. Soll ein Ofen in Betrieb gesetzt werden, so gibt man abgeröstetes Erz hinein und bringt dieses durch Brennmaterial ins Glühen, dann gibt man die gewöhnliche Beschickung von Kies auf, worauf der reguläre Betrieb mit Abziehen der Abbrände und Nachfüllen von Kies beginnt. Die Luft tritt von unten zu dem Röstgute der einzelnen Oefen, die Röstgase vereinigen sich im Zugkanal. Die Oefen werden abwechselnd beschickt, damit im Zugkanal sich stets ein Gemenge von gleichem Gehalt an schwefliger Säure sammelt. Die Abbrände werden, wie angegeben, in den Aschenfall gestürzt und von dort aus entfernt. Der Luftzug, resp. der Luftüberschuss für den Betrieb der Bleikammer wird durch Stellung der Thüren reguliert.

Will man in Stückkiesöfen F e i n k i e s mitverbrennen, der durch die Roststäbe durchfallen würde, so kann dies innerhalb gewisser Grenzen durch Aufwerfen des Feinkieses auf den zuerst eingetragenen Stückkies geschehen; zuviel Feinkies hindert durch Zusammensacken den Durchzug der Luft. Bei grösseren Mengen formt man auch aus Feinkies und Thon oder Lehm Bälle (Klösse, Klütten), die man trocknet und dann mit dem Stückkiese aufgiebt. Rationeller ist es mit eigenen F e i n k i e s ö f e n zu arbeiten. Hier sind wesentlich drei Klassen zu unterscheiden: 1) Oefen, die mit Aufwendung von äusserer Erhitzung arbeiten (Muffelöfen, in denen das zu röstende Erz auf seinem Wege von einem zum andern Ofenende mehrmals umgewendet wird, sog. Fortschaufelungsofen); 2) Oefen, welche die Hitze von Stückkiesbrennern benutzen (hieher der Ofen von *Hasenclever* und *Helbig*, bei welchem am Ende einer Reihe von Stückkiesöfen ein Turm angebracht war mit

acht geneigten Thonplatten, über welche das Erzklein herabrutschte und auf diesem Wege abgeröstet werden sollte); 3) Oefen, welche den Feinkies ohne anderweitige Apparate für sich verbrennen. Nur die Oefen der dritten Klasse sind hier näher zu besprechen.

Zuerst sei erwähnt der *Gerstenhöfer*'sche Ofen, ein Schacht durchsetzt von einer grossen Anzahl Thonprismen, die so angeordnet sind, dass die Zwischenräume je zweier Prismen auf die Prismen der oben und unten benachbarten Schichten treffen. Das Erzklein wird durch geriffelte Speisewalzen eingeführt und fällt von Schicht zu Schicht herunter, wobei es die auf den Prismen liegenden Teilchen entsprechend der natürlichen Böschung des Erzes herunterstösst. Ehe man mit der Zufuhr von Erz beginnt, wird der Ofen durch Kohlefeuer auf helle Rotglut gebracht; später liefert die Verbrennung des Pyrits durch die von unten eintretende Luft genügend Wärme.

Besser bewährt haben sich in der Praxis die Etagenöfen und hier ist besonders der *Malétra*'sche Ofen zu erwähnen, der Fig. 84 u. 85 (*Lunge*, *Sodaindustrie*) abgebildet ist. (Fig. 84 Längsdurchschnitt;

Fig. 84.

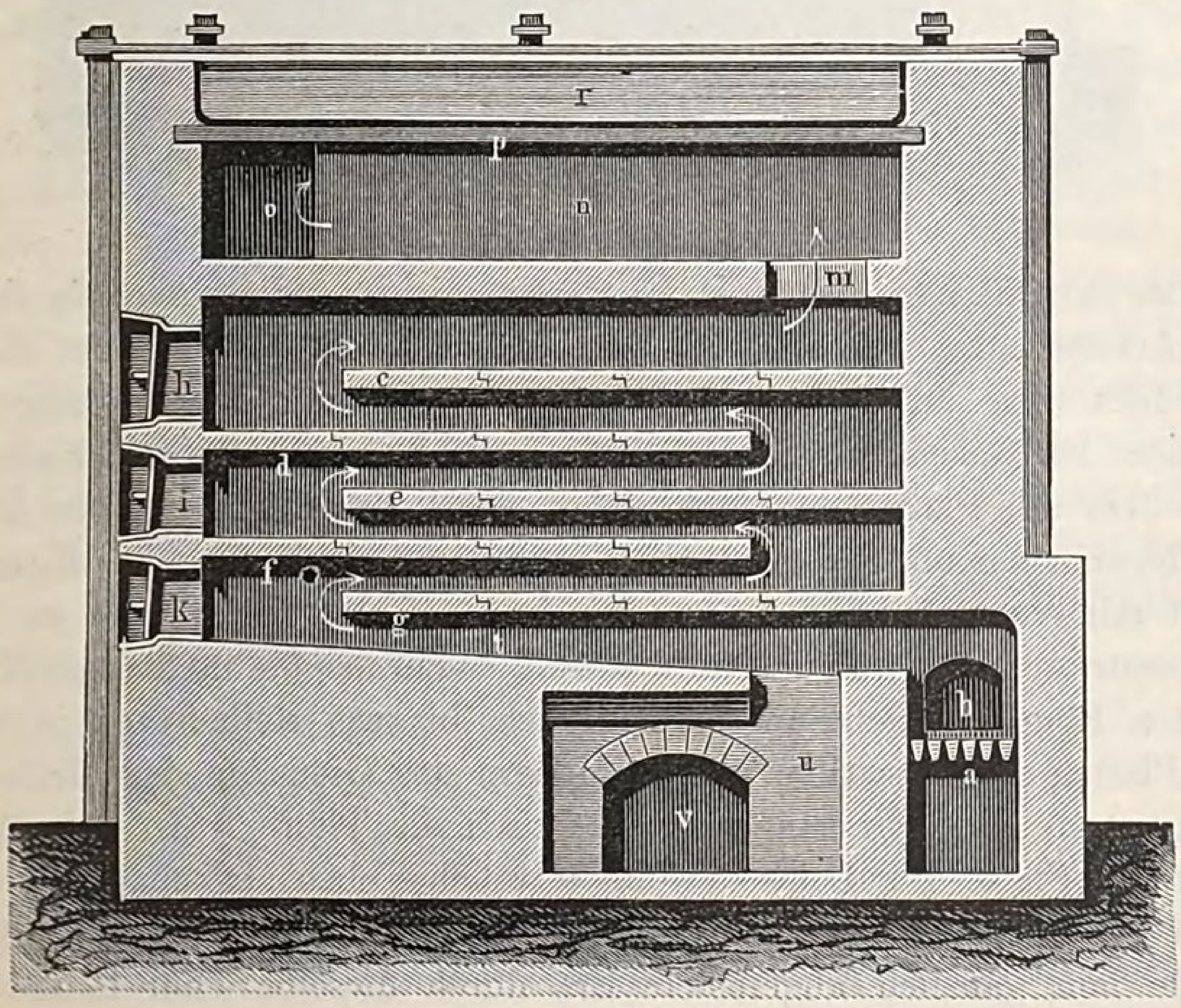
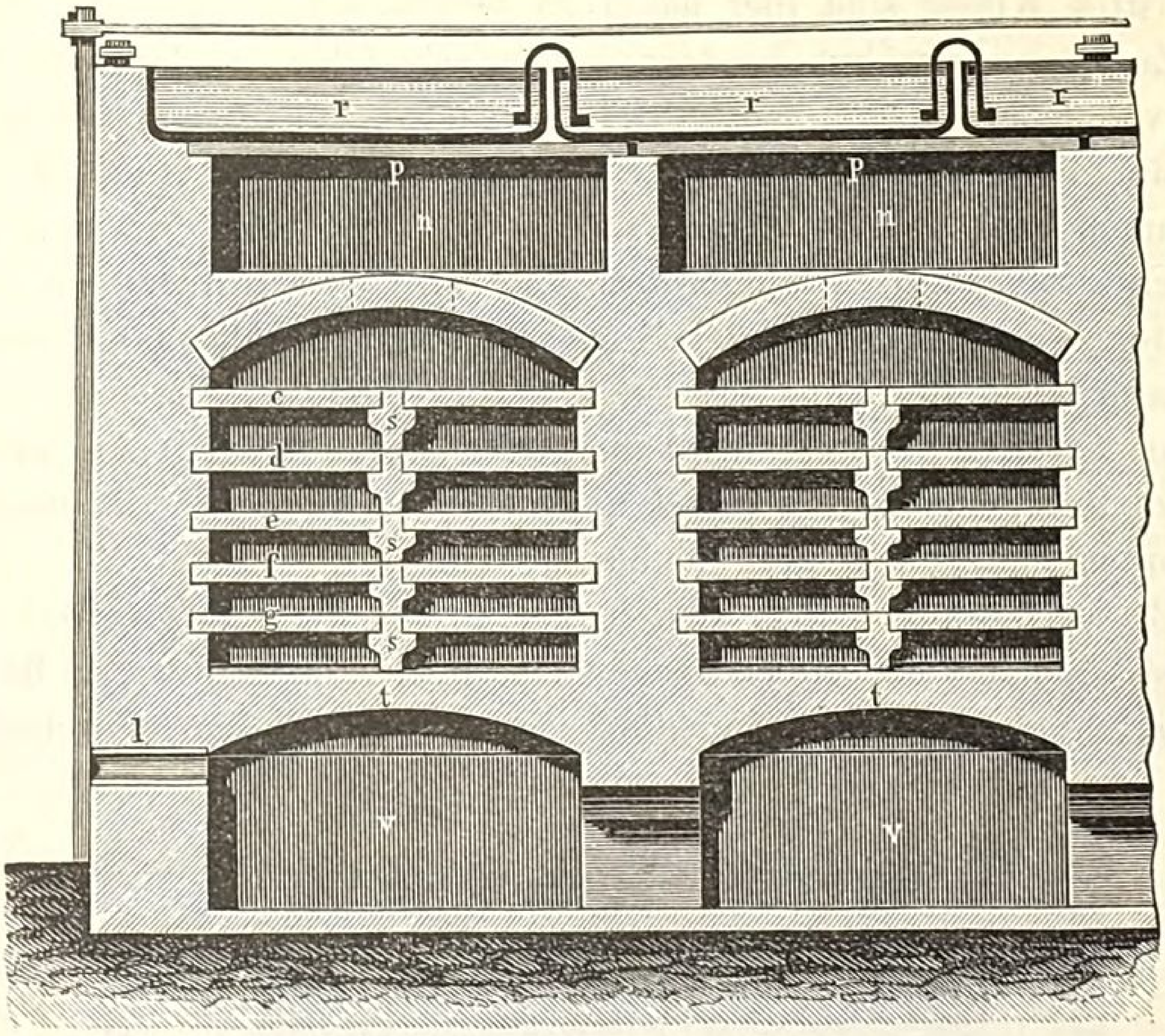


Fig. 85 Querdurchschnitt; letzterer durch zwei benachbarte Oefen). Um den Ofen in Gang zu setzen, dient der Kohlenrost a mit Feuerthür b,

die jedoch nebst dem Aschenfall vermauert wird, sobald der Ofen Weissglut angenommen hat. Während der Feuerung mit Kohlen bleibt die

Fig. 85.



oberste Arbeitsthür offen. Dann werden die fünf Platten cdefg durch die Arbeitsthüren hik mit Feinkies beschickt, der sofort Feuer fängt. Die Luft wird durch Kanal l eingeführt und kann beliebig reguliert werden. Die Gase ziehen in der durch die Pfeile angedeuteten Schlangenlinie über alle Platten hin, entweichen durch den Fuchs m in die Flugstaubkammer n und gehen durch o nach der Bleikammer. Die Kammer n ist mit einer Gussplatte p abgedeckt, auf der Bleipfannen rr zum Konzentrieren von Kammersäure stehen. Jede der 2,4 m langen, 1,5 m breiten Etagen besteht aus acht Platten, in zwei Reihen von je vier; die Platten ruhen seitlich in den Mauern des Ofens, in der Mitte auf Trägern s. Alle vier Stunden wird durch die Thüre k der Inhalt der untersten Platte g auf das Gewölbe t, welches oben abgeebnet ist, aber nach hinten sich absenkt, ausgezogen, nachdem vorher das darauf liegende nun gänzlich abgeröstete Erz durch dieselbe Thür k und den Fuchs u in den Keller v geschoben worden ist. Dann stösst man durch Thür i den Inhalt von f nach g herunter etc., auf c wird frisches Erz aufgegeben.

Bezüglich mehr metallurgischer Röstprozesse sei auf Kupfer (pag. 184; 190), Zink (196), Blei (207; 208), Quecksilber (233; 234), Antimon (240), Arsen (243) und Nickel (245) verwiesen. Am wichtigsten für die Schwefelsäurefabrikation ist hier die Röstung der Zinkblende, die (vgl. pag. 196) zunächst z. B. in Kilns (Stückblende) oder *Gerstenhöfer*'schen Oefen auf 8 bezw. 6 % S abgeröstet und dann in Fortschaufelungsöfen oder in *Hasenlever-Helbig*'schen oder *Liebig-Einhorn*'schen Oefen totgeröstet wird. — Der *Hasenclever-Helbig*sche Ofen besteht aus einem Flammofen mit darüberliegendem Muffelofen. Der Boden der Muffel bildet die Decke des Flammofens und wird auf diesem Wege erhitzt; die Flamme streicht dann über die Decke der Muffel, erhitzt diese nochmals und geht dann weiter unter eine im Winkel von 43° geneigte Ebene, an deren Spitze frische Blende eingefüllt wird. Das Erz gleitet auf der schiefen Ebene herab, wobei von der Oberwand herabreichende Scheidewände ein zu schnelles Rutschen hindern; es wird auf diesem Wege durch die darunter weg streichenden Rauchgase vorgewärmt. Die Erhitzung setzt sich in der Muffel fort, wo Luft zugelassen und der Schwefel soviel als möglich ausgetrieben wird. Zuletzt wird das halbgeröstete Erz in den Flammofen hinabgestossen, wo seine Röstung durch das in einem Gasgenerator erzeugte Feuer beendigt wird. — Der *Liebig-Einhorn*ofen besteht aus einer Anzahl (etwa sieben) getrennter Oefen, von denen jeder fünf geheizte, hohle Etagen und darüber drei einfache Platten besitzt, die sämtlich durch Arbeitsthüren zugänglich sind. Die Erhitzung geschieht durch eine Generatorflamme, die in den Zügen der hohlen Etagen durch die Ofenbatterie (von unten nach oben allmählich steigend) streicht; die Luft tritt an der unteren Arbeitsthür ein. Die Blende wird auf dem Ofen vorgewärmt, durch einen Trichter auf die oberste Platte gebracht und allmählich über alle Platten nach unten befördert, kommt also in immer heissere Etagen, so dass dort (namentlich mit Hilfe des Vorwärmens der Luft) die Röstung vollendet wird.

Schwefelsäure.

Geschichtliches; Allgemeines. Die Entdeckung der Schwefelsäure wird gewöhnlich dem Araber *Geber* (8. Jahrh.) zugeschrieben, der sie als „spiritus" aus dem Alaun austrieb; doch soll sie schon den Alten bekannt gewesen sein. Sie wurde von den Alchemisten aus Alaunen und Vitriolen durch Destillation oder durch Verbrennen des Schwefels mittelst Salpeters erhalten. Bezüglich der weiteren Ent-

wickelung bis zur fabrikmässigen Gewinnung jetziger Art sei nach *Lunge* Folgendes noch erwähnt: *Libavius* (1595) erkannte zuerst die Identität beider Säuren; *Angelus de Sala* (1613) hob die seit *Basilius Valentinus* wieder in Vergessenheit geratene Thatsache hervor, dass durch Verbrennen von Schwefel an feuchter Luft Schwefelsäure erhalten werden könne. Die Verbesserung, hiebei etwas Salpeter zuzusetzen, wurde 1666 von *Nicolas Le Fèvre* und *Nicolas Lémery* in Paris eingeführt, was eine Art fabrikmässiger Darstellung zur Folge hatte, bei der grosse Glasgefässe bis zu 300 l Inhalt zur Verwendung kamen. Die Einführung der Bleikammern wird Dr. *Roebuck* aus Birmingham zugeschrieben, der 1746 eine solche Kammer von 6 Fuss im Quadrate errichtete. Im Jahre 1774 wurde in Rouen in Frankreich auf den Rat von *de la Follie* die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels eingeführt, und im Jahre 1793 zeigten *Clément* und *Désormes*, dass die Bleikammern durch einen kontinuierlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart werde. Sie zeigten, dass die Oxydation des Schwefels zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und dass der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefligen Säure spielt. Die Einführung kontinuierlicher Schwefelverbrennung datiert aus dem Anfange dieses Jahrhunderts. In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Cassel errichtet worden zu sein; eine der ältesten Kammern ist die 1820 von Dr. *Richard* in Potschappel bei Dresden errichtete. 1827 erfolgte die Erfindung des *Gay-Lussac*'schen Kondensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase, der aber erst 1842 zu Chauny eingerichtet wurde. Die Einführung des *Glover*thurmes datiert von 1859.

Ehe wir nun die heutige Fabrikation näher betrachten, zunächst einiges Allgemeine! Die Schwefelsäure ist heute einer der wichtigsten Stoffe für die Industrie. Sie kommt in den Handel als Kammersäure, als Hydrat, als Anhydrid und als rauchende Schwefelsäure. Sie dient als Kammersäure (50—55° Baumé = 1,53 — 1,62 sp. G.) zur Aufschliessung der Phosphate in der Düngerfabrikation und zur Herstellung von Aluminiumsulfat; als 60grädige Säure (60° Baumé = 1,71 sp. G.) wird sie in der Soda- und Potascheindustrie zur Gewinnung der Sulfate benutzt. Die 66grädige Säure (1,84 sp. G.) wird in der Farbenfabrikation zum Sulfonieren und beim Nitrieren verwendet, ferner beim Nitrieren des Glycerins, der Cellulose etc., zur Verseifung von Fetten, Reinigung von

Erdöl, Paraffin etc., zur Darstellung von Traubenzucker, zu metallurgischen Zwecken etc. Die rauchende Säure und das Anhydrid finden zum Sulfonieren, zum Lösen von Indigo etc. Anwendung.

Was die Grösse der Produktion betrifft, sei angeführt, dass *Hasenclever* für Deutschland (1890) berechnet:

	Schwefelsäure von 60° Bé
Aus deutschem Kies (95 800 Tons zu 145%)	138 910 Tons
„ spanischem Kies (209 000 Tons zu 172%)	359 480 „
„ Zinkblende	75 313 „
„ Kupferkies u. dgl.	43 689 „
„ Gasreinigungsmasse	10 000 „
	627 392 Tons
	(=490 000 Tons Monohydrat).

Oesterreich-Ungarn producierte 1879 (nach *Heinzerling*) 45 000 Tons, Frankreich 1889 (*Lunge*) 234 000 Tons, England (nach *Lunge*) 1883 940 638 Tons (815 574 t aus Pyrit, 125 064 t aus sicilianischem Schwefel), Amerika 1891 cca 5—600 000 Tons.

Darstellung der Kammersäure. In der Bleikammer wird die schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdampf durch den Sauerstoff der mit der schwefligen Säure eingeführten Luft zu Schwefelsäure oxydiert, wobei die gleichzeitig vorhandene Salpetersäure, beziehungsweise die daraus entstehende salpetrige Säure als Sauerstoffüberträger dient, der aber fortwährend regeneriert wird, so dass wir bei geregelter Zufuhr von SO^2, H^2O und O^2 mit einer kleinen Salpetersäuremenge theoretisch unbegrenzte Mengen von SO^2 in SO^4H^2 überführen können.

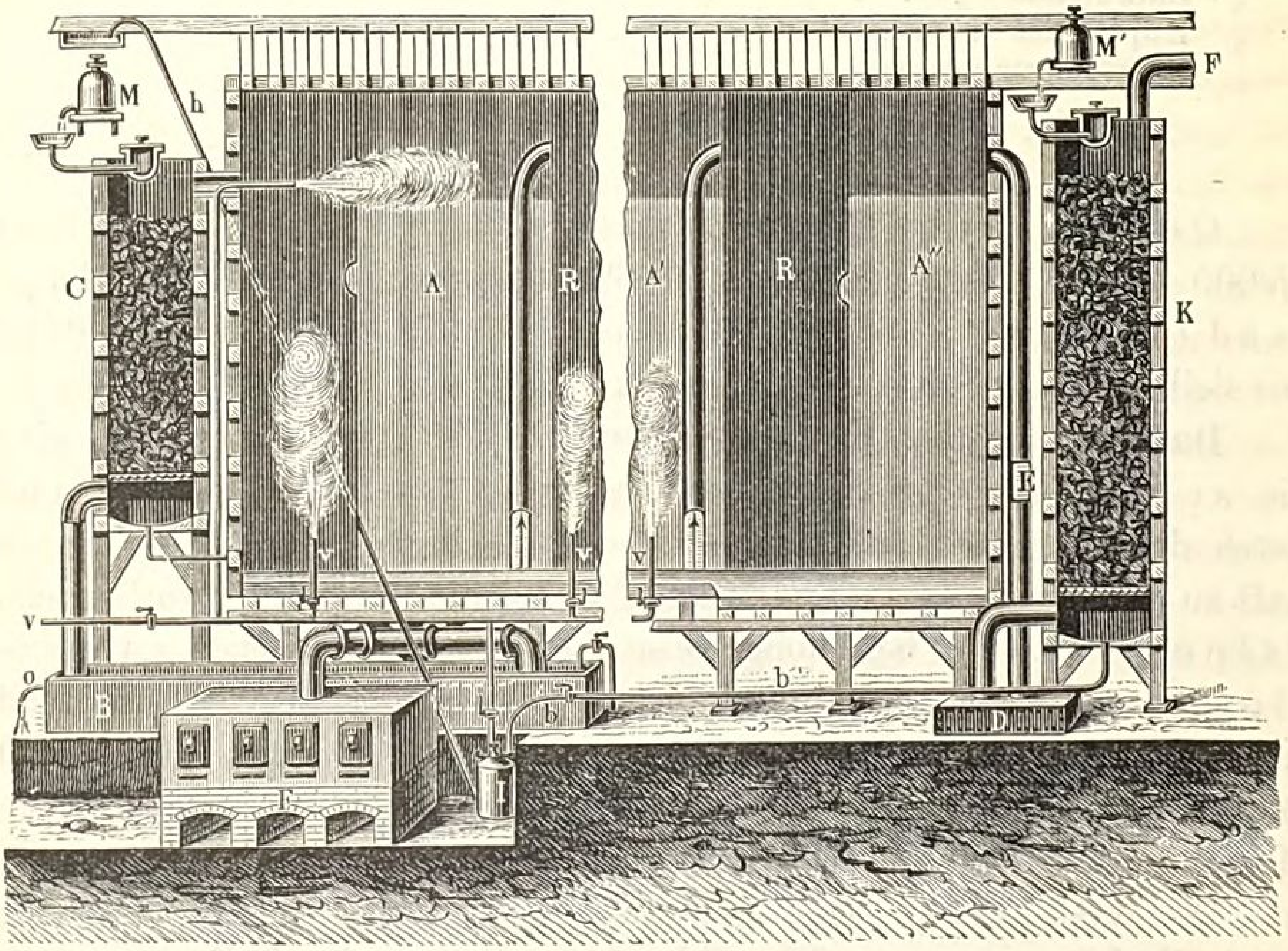
Wie die schweflige Säure gewonnen wird, haben wir oben gesehen: durch Verbrennung von Schwefel oder meistens durch Röstung von Kiesen. In beiden Fällen ist Verbrennung und Luftzutritt so zu leiten, dass ein Gas von möglichst gleichmässiger Zusammensetzung in die Kammer gelange, wozu an den Kiesöfen die Gassammelkanäle angebracht sind. In diesen Gaskanälen findet einerseits die Mischung der Röstgase sämtlicher, zusammengebauter Kiesöfen statt, andererseits dienen sie auch als Flugstaubkanäle. (In vielen Fällen sind auch eigene Flugstaubkammern angeordnet; der sich absetzende Flugstaub ist von wechselnder Menge, wie Beschaffenheit und Zusammensetzung, und enthält neben arseniger Säure oft Verbindungen von Selen, Tellur, Thallium u. s. w.) — Wichtig ist, wie gesagt, die Zusammensetzung der in die Bleikammer ziehenden Gase; *Lunge* berechnet als normale Mengen für das Röstgas der

Schwefelöfen:	11,23 Vol. %	SO^2,	Pyritöfen:	8,59 Vol. %	SO^2
	9,77 „	O^2		9,87 „	O^2
	79,00 „	N		81,54 „	N.

In den meisten Fabriken betrage die schweflige Säure weniger als 8,59 und sinke sogar unter 6 Vol. % herab.

Ehe wir nun den weiteren Weg der Röstgase verfolgen, sei die Einrichtung der Bleikammern besprochen an Hand der Fig. 86

Fig. 86.



(Schmidt, pharm. Chemie). Die Bleikammern sind grosse viereckige, aus autogen gelöteten Bleiplatten (vgl. pag. 204) von cca 3mm Stärke zusammengefügte, von einem Holzgerüste umgebene Kammern. Die Kammern hängen glockenartig in der am Rande aufgebogenen Bodenplatte; die sich hier sammelnde Flüssigkeit sorgt für den gasdichten Verschluss. Gewöhnlich sind drei solche Kammern zu einem Systeme vereinigt, hintereinander oder neben einander gebaut je nach dem verfügbaren Raume. Die erste und letzte Kammer (hier A und A'') sind häufig kleiner, als die mittlere (A'). Der zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasserdampf wird unter einem Drucke von 2—3 Atmosphären aus einem Kessel in die Kammern eingeleitet (bei v,). Die Salpetersäure fliesst entweder als solche aus einem Reservoir in die erste Kammer, wo sie über „Cascadenapparate“ herabrieselt,

oder sie wird mit den Röstgasen eingeführt. In letzterem, dem häufigeren Falle, stehen in den Kiesöfen (vgl. Fig. 82) gusseiserne Kästen oder Halbcylinder, in denen aus Natriumnitrat und Schwefelsäure Salpetersäure entwickelt wird. Vor der ersten und hinter der letzten Kammer steht je ein aus Bleiplatten gefügter, innen mit einem Mantel aus säurefesten Steinen ausgekleideter Turm (14—15 m hoch), von denen der vor der ersten Kammer stehende sog. *Glover*turm mit säurefestem Materiale, der hinter der letzten Kammer stehende sog. *Gay-Lussac*turm mit Koksstücken angefüllt ist. Der *Gay-Lussac*turm, in welchem aus dem Reservoir M′ konz. Schwefelsäure, durch *Segner*'sche Räder oder Wippschaukeln verteilt, langsam herunterfliesst, hat den Zweck, die aus der letzten Kammer austretenden, unverbrauchten niederen Oxyde des Stickstoffs, die beim Prozesse entstehen und sich in der konz. SO^4H^2 lösen, zu sammeln. Die aus diesem *Gay-Lussac*turm herabfliessende sog. nitrose Säure („Nitrose") wird durch Luftdruck auf den zwischen dem Kies- oder Schwefelofen F und der ersten Kammer befindlichen *Glover*turm C gepumpt, um hier im Verein mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure), welche im Reservoir M enthalten ist, langsam über die säurefesten Steine der Fällung herabzufliessen. In den untern Teil wird das aus dem Röstofen kommende, mit Luft gemengte (eventuell die Salpetersäure mit sich führende) heisse Schwefligsäuregas eingeleitet. Durch dieses bei Pyritröstung cca 300° heisse Gas wird die herabfliessende Schwefelsäure von den Oxyden des Stickstoffs befreit („denitriert") und gleichzeitig konzentriert. Die Oxyde des Stickstoffs und der Wasserdampf gehen mit dem Gase in die erste Kammer; hier beginnt die Bildung der Schwefelsäure durch Wirkung von Luft, Wasserdampf und Salpetersäure auf das Schwefligsäuregas, die nachher ausführlich besprochen werden soll. Die Gase strömen aus der ersten in die zweite, dann von hier in die dritte Kammer durch weite Bleirohre; infolge der hiebei erfolgenden bedeutenden Querschnittverengerung des Gasstromes tritt innige Mischung ein, wodurch der Prozess jedesmal wieder beschleunigt wird. Die gebildete Schwefelsäure (Kammersäure von 50—55° Bé d. h. 62—70% SO^4H^2) sammelt sich am Boden der Bleikammern an.

Der Verlust an Salpeter, in Form von nicht regenerierten Reduktionsprodukten der Salpetersäure etc., beträgt 1—2% der erzeugten Schwefelsäure. Auf je 1 kg S rechnet man 2½ kg Wasserdampf, auf jedes kg Pyrit, das in 24 Stunden abgeröstet wird, etwa ½ cbm Kammerraum. Auf 100 kg Pyrit kann man etwa 145—172 kg Schwefelsäure von 60° Bé (Säure von 78% SO^4H^2) rechnen. Durch Aräo-

meter an der äussern Kammerwand und durch „Laternen“ in den Bleirohren (einander gegenüberliegende Guckfenster) sowie durch analytische Ueberwachung kann der Gang des Prozesses kontroliert werden. Die Gase sollen stark rotgelb in den *Gay-Lussac*turm treten und noch überschüssigen Sauerstoff enthalten. Die Temperatur in der ersten Kammer beträgt etwa 70°, am Ende der letzten Kammer 40°.

Theorie des Bleikammerprozesses. Die erste Theorie des Prozesses stellten *Clément* und *Désormes* (1806) auf unter Zugrundelegung ihrer Beobachtung, dass bei der Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure der Sauerstoff der Luft die Oxydation bewirke, während der Salpetersäure nur die Rolle des Sauerstoffüberträgers zukomme (vgl. pag. 410). *Davy* zeigte (1812), dass hiebei die Gegenwart von Wasser erforderlich sei; *Lunge* drückt dessen Ansichten durch die Gleichungen aus

$$2SO^2 + 3NO^2 + H^2O = 2SO^2(OH)(ONO) + NO$$
$$2SO^2(OH)(ONO) + H^2O = 2SO^2(OH)^2 + NO^2 + NO$$
$$2NO + 2O = 2NO^2.$$

Er betrachtete also bereits die Nitrosylschwefelsäure, das bei Wassermangel in der Kammer krystallinisch sich ansetzende Anhydrid der salpetrigen Säure und Schwefelsäure („Bleikammerkrystalle“), als notwendiges Zwischenglied. Eine anscheinend einfachere Erklärung gab in den 30er Jahren *Berzelius*. Er hielt die Bildung der Bleikammerkrystalle nicht für einen notwendigen Zwischenprozess, sondern für einen bei Dampfmangel eintretenden Ausnahmefall und nahm an, es werde der Sauerstoff der salpetrigen Säure auf das Schwefeldioxyd (und Wasser) übertragen, wobei Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet werden; aus dem letzteren entstehe durch den Sauerstoff wieder salpetrige Säure. Nach heutiger Schreibweise hätte man also die Umsetzungen

$$SO^2 + N^2O^3 + H^2O = H^2SO^4 + 2NO$$
$$2NO + O = N^2O^3.$$

Von späteren Autoren wurden dann, unter Annahme von Untersalpetersäure statt salpetriger Säure, die Gleichungen benutzt

$$SO^2 + NO^2 + H^2O = H^2SO^4 + NO$$
$$NO + O = NO^2.$$

Péligot (1844) nahm als Bildungsgleichungen an

$$SO^2 + 2NO^2 . OH = SO^4H^2 + N^2O^4$$
$$2N^2O^4 + H^2O = N^2O^3 + 2NO^2 . OH$$
$$3N^2O^3 + H^2O = 4NO + 2NO^2 . OH$$
$$2NO + 2O = N^2O^4.$$

Die Untersuchungen *Weber's* (1866 und 1867) brachten neues Licht

und erwiesen die Unhaltbarkeit der *Péligot*'schen Theorie. Nach *Weber* bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter, als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die fast gleichzeitig veröffentlichten Ansichten *Winkler's* entsprechen den *Weber*'schen in den wesentlichsten Punkten, nur betrachtet *Weber* mehr die salpetrige Säure, *Winkler* mehr die Untersalpetersäure als die beim Kammerprozess thätige Verbindung.

Lunge, dem ich bei dieser Ausführung gefolgt bin, zeigte nun in den 80er Jahren, gestützt auf Untersuchung und Bestimmung der in den verschiedenen Kammerregionen sich vorfindenden Oxyde des Stickstoffes, dass die Reduktion nur anfangs bei grossem Ueberschusse von schwefliger Säure bis zum Stickoxyd und die Oxydation nur am Ende des Systems bis zur Untersalpetersäure geht, dass also die Hauptreaktion durch die salpetrige Säure vermittelt wird. Er sagt: „Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer verteilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungiert". „Die Bildung von Schwefelsäure wird nicht durch abwechselnde Oxydation von NO zu N^2O^3 oder N^2O^4 und darauf folgende Reduktion dieser Körper zu NO, sondern dadurch zu Wege gebracht, dass eine Kondensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauf eine Spaltung der letzteren durch Ueberschuss von Wasser eintritt".

Lunge drückt seine Ansichten durch die Gleichungen aus:

$$2SO^2 + N^2O^3 + O^2 + H^2O = 2SO^2(OH)(ONO)$$
$$2SO^2(OH)(ONO) + H^2O = 2SO^2(OH)^2 + N^2O^3$$

oder, indem er statt Salpetrigsäureanhydrid die salpetrige Säure einführt:

$$SO^2 + NO\,.\,OH + O = SO^2(OH)(ONO)$$
$$SO^2(OH)(ONO) + H^2O = SO^2(OH)^2 + NO\,.\,OH.$$

Zu erwähnen ist noch die Theorie von *Raschig*, der annimmt, es entstehe bei der Bildung der Schwefelsäure intermediär aus schwefliger

und salpetriger Säure „Dihydroxylaminsulfosäure“ $N(OH)^2 . SO^2OH$, die aber sofort wieder beim Zusammentreffen mit mehr salpetriger Säure in Stickoxyd, Schwefelsäure und Wasser zerfalle; das Stickoxyd werde dann wieder zu salpetriger Säure oxydiert u. s. f.

$$N(OH)^3 + H . SO^2 . OH = N(OH)^2 . SO^2OH + H^2O$$
$$N(OH)^2 . SO^2 . OH + N(OH)^3 = 2NO + H^2SO^4 + 2H^2O$$
$$2NO + O + 3H^2O = 2N(OH)^3.$$

Ich möchte bezüglich der Theorie des Bleikammerprozesses mich der Ansicht *Lunge's* anschliessen, der nur mit bekannten Körpern operiert, d. h. mit solchen, die im Betriebe wirklich beobachtet sind, und der eben auch speziell die Thatsache berücksichtigt, dass in der Kammer anfangs ein Gemisch von NO und N^2O^3, später nur N^2O^3, aber bei normalem Betriebe nie N^2O^4 enthalten ist, dass NO mit überschüssigem O sich zu N^2O^4 vereinigt, und dass nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend konzentrierte Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht frei, sondern als Nitrosylschwefelsäure bilden.

Die Gase in der Kammer sind anfangs farblos, färben sich aber infolge der Abnahme an schwefliger Säure röter und sollen, wie erwähnt, das Kammersystem beim Uebertritt in den *Gay-Lussac*turm mit rotgelber Farbe verlassen; auch eine gewisse Menge von Sauerstoff (4—7%) soll hier noch vorhanden sein, damit kein Stickoxyd oder Stickoxydul aus der Kammer entweiche. Vorteilhaft ist die beim Uebergang der Gase aus einer in die andere Kammer stattfindende Beschleunigung und Mischung infolge des verengerten Querschnittes des Gasstromes; es wird dadurch die Säurebildung aufs neue belebt.

Theoretisch würde nun eine begrenzte, kleine Menge an Salpetersäure genügen, um unbegrenzte Mengen von SO^2 in SO^4H^2 überzuführen. Doch sind mit der Fabrikation stets gewisse „Salpeterverluste“ verbunden (s. o.), die wieder durch Zufuhr von Salpetersäure ersetzt werden müssen. Ueber diese Salpeterverluste zum Schlusse noch ein paar Worte! Zuweilen erscheint N^2O^4 in der letzten Kammer, was nur dann eintritt, wenn die Zufuhr von Salpeter übermässig ist. Die Bildung von Schwefelsäure ist dann zu früh zu Ende; in der letzten Kammer ist fast kein SO^2 mehr und N^2O^3 dissoziiert sich zu NO und N^2O^4, worauf ersteres sich auch zu N^2O^4 oxydiert. Wenn letzteres die Bodensäure berührt, löst es sich auf und bildet nitrose Säure und Salpetersäure. Das meiste N^2O^4 geht mit dem übrig gelassenen N^2O^3 in den *Gay-Lussac*turm; da aber der Raum dieses nur auf normale Beanspruchung berechnet ist, geht

ein Teil dieser Gase mit roter Farbe in die Luft. Bei Mangel an Salpeter ist die Schwefelsäurebildung zu langsam und es ist zuviel SO^2 in den hintern Teilen der Kammern, wodurch eine Denitrierung der Nitrosylschwefelsäure nach

$$2SO^2(OH)(ONO) + SO^2 + 2H^2O = 3SO^4H^2 + 2NO$$

am unrechten Orte stattfindet. Es bildet sich zuviel NO, das mit O und H^2O Salpetersäure bildet, die auf den Boden sinkt und sich in der Kammersäure löst. Das NO, das in den *Gay-Lussac*turm entweicht, wird dort von der Schwefelsäure nicht aufgenommen, da infolge der grossen Menge von verdünnendem Stickstoff keine Wirkung auf SO^2 und O eintritt, und oben entweichen sowohl SO^2 als NO, also ein doppelter Verlust. Eine dritte Verlustquelle ist die Bildung von Stickoxydul N^2O, für welche hier die Bedingungen in viel höherem Grade bestehen, als bei normalem Betriebe, wo dieses gleichfalls, aber in geringerer Menge entsteht, wenn NO (oder N^2O^3) mit SO^2 in Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft:

$$SO^2 + 2NO + H^2O = H^2SO^4 + N^2O.$$

Unter besonders ungünstigen Umständen können ausnahmsweise sogar elementarer Stickstoff und Ammoniak durch Reduktion entstehen.

Die aus der Kammer entweichenden Gase treten, wie erwähnt in den *Gay-Lussac*turm, wo sie durch starke Schwefelsäure absorbiert werden sollen. Hier wird salpetrige Säure absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure:

$$2H^2SO^4 + N^2O^3 = 2SO^2(OH)(ONO) + H^2O,$$

ebenso Untersalpetersäure, wobei jedoch gleichzeitig Salpetersäure entsteht:

$$H^2SO^4 + N^2O^4 = SO^2(OH)(ONO) + NO^3H.$$

Stickoxyd wird nur absorbiert bei Gegenwart von Sauerstoff, wo eben zunächst höhere Oxyde des Stickstoffs entstehen. — Stickoxydul wird nicht absorbiert.

Die so erhaltene „nitrose Säure" geht dann in den *Glover*turm; dort wird die Nitrosylschwefelsäure zersetzt durch Wasser

$$2SO^2(OH)(ONO) + H^2O = 2H^2SO^4 + N^2O^3$$

oder durch Wasser und schweflige Säure

$$2SO^2(OH)(ONO) + SO^2 + 2H^2O = 3H^2SO^4 + 2NO.$$

Der so wieder gewonnene Teil der Stickstoffoxyde allein geht in den Betrieb zurück; alles Andere ist verloren und setzt den Salpeterverlust zusammen.

Konzentration und Reinigung der Säure. Die auf dem Boden der Bleikammer sich ansammelnde Säure, die sog. „Kammersäure",

vom spez. Gew. 1,53—1,615 (50—55° Bé; 63—70% SO^4H^2) kann für manche technische Zwecke, z. B. Aufschliessung der Phosphate, direkt benutzt werden. Für die meisten Zwecke dagegen muss sie konzentriert werden. Die Konzentration kann bis zu 1,71—1,75 sp. G. (60—62° Bé; 78—82% SO^4H^2) im *Glover*turme bewirkt werden, wie besprochen; dies geschieht z. B. für die Säure, die zur Sulfatdarstellung dient. Der Turm ist aber nicht in allen Fabriken vorhanden, und andererseits ist die *Glover*turmsäure nicht für alle Verwendungen und auch nicht zur weiteren Konzentration in Platingefässen geeignet; sie enthält organische Substanz und viel Eisen. Deshalb wird noch ein grosser Teil der Säure zunächst in Bleipfannen eingedampft, insbesondere der Teil, der in Platinapparaten auf die höchste Konzentration gebracht werden soll.

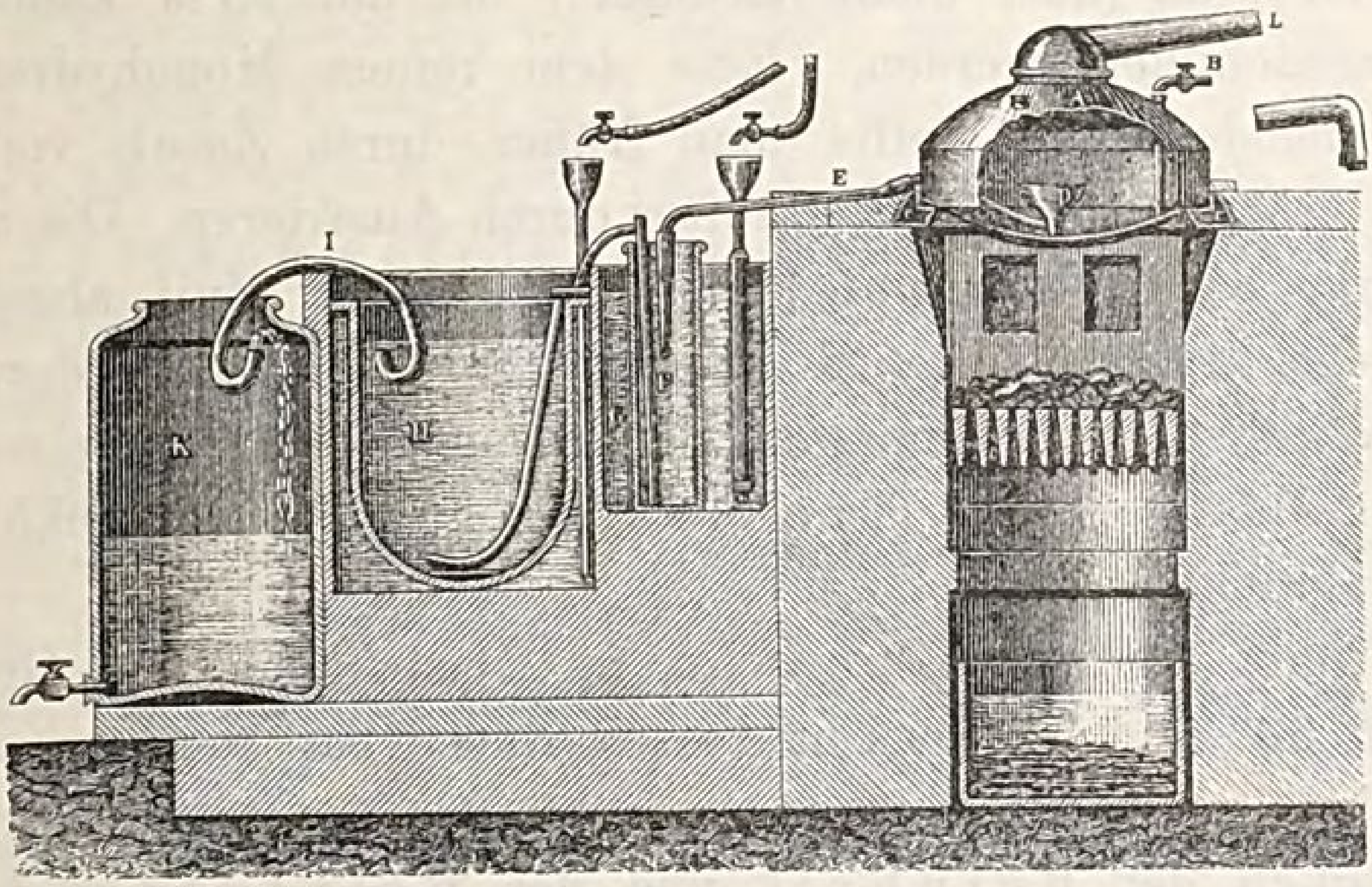
Die Bleipfannen werden direkt oder durch Abhitze, z. B. der Röstöfen (vgl. Fig. 85) geheizt. Sie sind meist in der Zahl 4—6 zu einer Batterie vereinigt und terassenförmig aufgestellt und durch Heber verbunden; in die erste Pfanne läuft die Kammersäure in reguliertem Strome ein und verlässt die Batterie in der letzten Pfanne als Säure von 60°, höchstens 62°. Auch Pfannen mit Heizschlangen für indirekte Dampfheizung hat man verwendet.

Ist Blei auch dasjenige der unedlen Metalle, das am wenigsten von Schwefelsäure angegriffen wird, so kann die Säure darin doch nicht weiter konzentriert werden, da sonst die Pfanne zu sehr angegriffen wird unter Bildung von saurem Bleisulfat, $Pb(SO^4H)^2$, das in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Die weitere Konzentration der „Pfannensäure“ muss in Glas- oder Platingefässen bewirkt werden. Ob in Glas oder Platin abgedampft wird, entscheidet hauptsächlich der Platinpreis, doch kommt auch das gefährliche Arbeiten in Glas und der hiebei unvermeidliche Bruch in Betracht.

Wird in Glasgefässen abgedampft, so benutzt man meist grosse, 1 m hohe Glasretorten mit eingesetztem Helm, die von aussen geheizt werden, jedoch vor der direkten Berührung der Flamme geschützt sind. Bei kontinuierlichem Betriebe werden mehrere Retorten terassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so mit einander verbunden, dass die höchste mit wässeriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Konzentration in die nächst untere fliesst u. s. f. Die niedrigst gelegene Retorte ist im heissesten Teile des Ofens. Der Helm mündet in das allen Retorten gemeinsame Zugrohr; die entweichenden Dämpfe werden in einem Koksturme mit Wasser kondensiert.

Zur Konzentration in Platin benutzt man Retorten verschiedener Konstruktion, bei deren Anlage man möglichst an teurem Platin durch flache Gestaltung derselben zu sparen sucht. Einer der Apparate, der nach früheren Platinpreisen bei über 2000 kg täglicher Produktion auf cca 13 500 M. kam, ist in Fig. 87 *(Lunge, Sodaindustrie)* abgebildet. A ist der Platinkessel mit ansteigendem Helm L;

Fig. 87.



er sitzt auf einem gusseisernen Ringe C auf und wird durch das Feuer auf dem Roste c erhitzt; unter letzterem befindet sich eine mit Wasser gefüllte Aschenpfanne. In dem Centrum des Bodens bemerkt man den Trichter D, welcher durch Rohr E nach aussen kommuniziert, das zur Abführung der konzentrierten Säure dient; die zu konzentrierende Säure fliesst von B aus durch das darunter sichtbare Rohr auf den Boden der Retorte. Die Dämpfe entweichen durch den Helm L; er steigt etwas an, um die anfangs kondensierte schwache Säure wieder in den Kessel zurückfliessen zu lassen. Das Rohr E, durch welches die konzentrierte Säure abfliesst, setzt sich in anderes Platinrohr fort, welches 5 cm tief in den Trichter des Platinkühlgefässes F taucht. Letzteres steht in einem Bleigefäss G, welches fortwährend frisches Wasser durch einen Hahn empfängt; das Rohr, welches das Kühlwasser auf den Boden von G leitet, ist mit Hanfzöpfen oder andern schlechten Wärmeleitern umwickelt, um sich nicht zu frühzeitig zu erhitzen. Von dem Boden des Gefässes F fliesst die nun bedeutend kühlere Säure durch ein ebenfalls umwickeltes Ueberlaufrohr in den Kühler H aus Steinzeug, der gleichfalls in einem Kaltwasserbottich steht. Der Heber J, aus Blei oder Steinzeug, zieht die Säure von da in die grosse Stein-

zeugflasche K, aus welcher die nun hinreichend kalte Säure durch einen Hahn beliebig abgelassen wird.

Durch diese Konzentration erhält man die sog. 66grädige Säure, die „englische" Schwefelsäure des Handels (richtiger $65^1/_2 - 65^3/_4{}^0$ mit 93—94% SO^4H^2). Extrakonzentrierte Säure mit wirklich 66° (1,84 sp. G.; 97—98% SO^4H^2) kann auch in Platinapparaten hergestellt werden, wobei aber mehr Platin in Lösung geht. Die Konzentration von 95—96% an (aber nicht darunter!) bis auf 98% kann in Gusseisen vorgenommen werden. Eine dem reinen Monohydrat (100%) nahe kommende Säure stellte man früher durch Zusatz von Vitriolöl dar, jetzt erhält man sie vorteilhafter durch Ausfrieren. Die mindestens 97% starke Säure wird auf einige Grad unter Null abgekühlt; es scheidet sich krystallisiertes Monohydrat (SO^4H^2) ab, das durch Centrifugieren von der Mutterlauge getrennt und nach dem Schmelzen (Schmp. 10°,5) als flüssige Säure („reines Hydrat") von 99,5% in den Handel gebracht wird.

Die konz. Schwefelsäure wird in Glasballons, im Grossen bei Säure von 60° und darüber in gusseisernen, bei weniger als 60° in Bleicylindern versendet.

Bezüglich der Reinheit und der Reinigung der Säuren noch Folgendes! Die Kammersäure enthält meist Oxyde des Stickstoffs und Arsen. Ein Teil der Säure wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom grössten Teile des Arsens befreit, am besten nach genügender Verdünnung; ganz arsenfreie Säure lässt sich nur aus arsenfreien Materialien (bes. unter Verwendung arsenfreien Schwefels) erhalten. Die Oxyde des Stickstoffs werden grösstenteils im *Glover*turme entfernt, zur völligen Beseitigung setzt man beim Eindampfen etwas Ammonsulfat zu. Nach *Lunge* und *Abenius* wird salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure durch Kochen mit der dem Verhältnisse $1NH^3$ zu einem Säurestickstoff entsprechenden Menge von Ammonsulfat in kürzester Zeit vollständig zerstört:

$$NO . OH + NH^3 = 2H^2O + N^2.$$

Die Salpetersäure ist dagegen viel beständiger gegen Ammonsulfat und kann erst durch längeres Kochen beseitigt werden. — Andere Verunreinigungen sind schweflige Säure und organische Substanz, die Braunfärbung verursacht; in Pfannen konzentrierte Säure enthält saures Bleisulfat gelöst, das beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Ganz reine Säure stellt man im Kleinen durch Destillation dar, am besten unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat, das

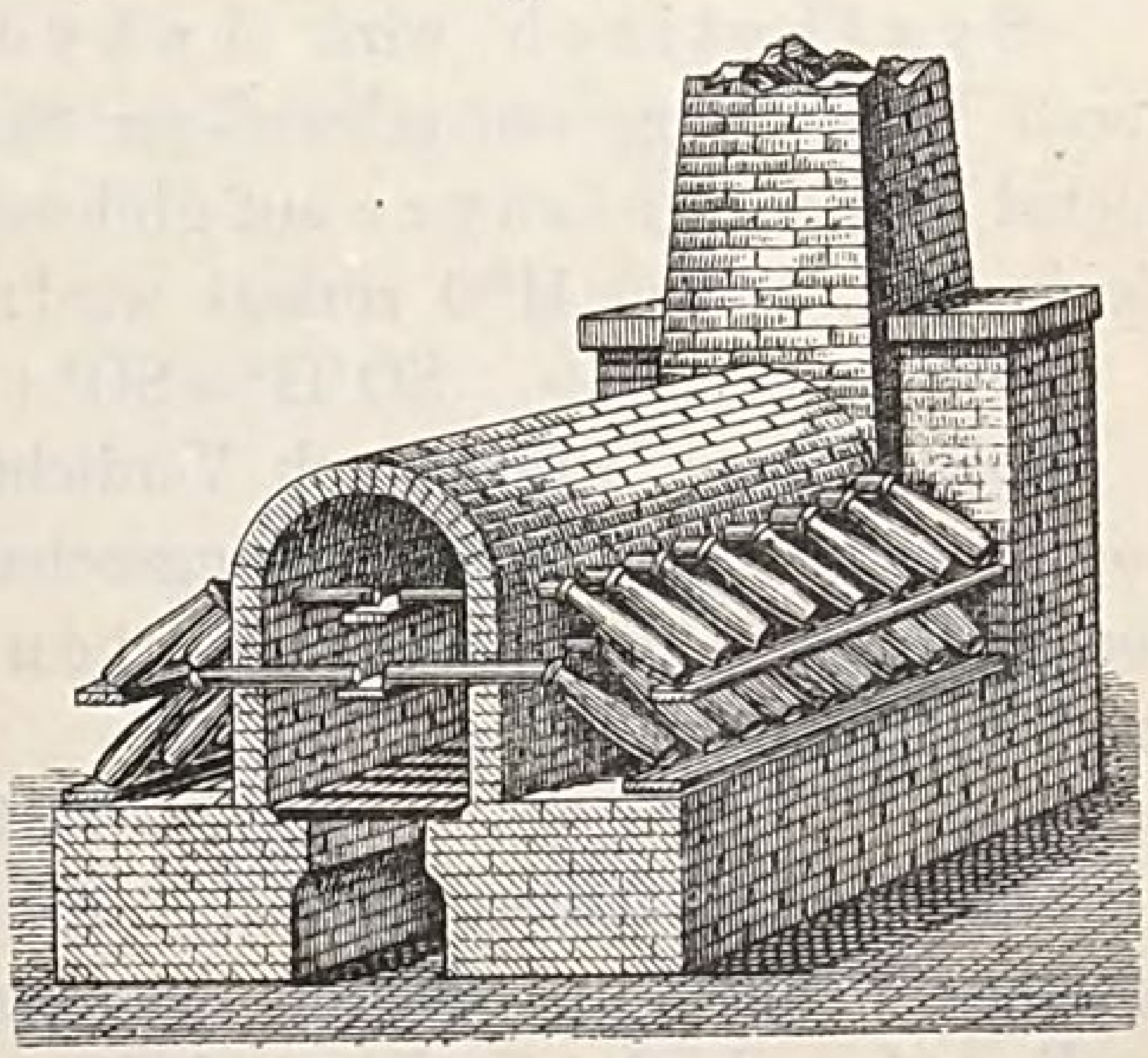
oxydierend wirkt. — Die Konzentration der Säure wird noch meist mit dem *Baumé*schen Aräometer bestimmt.

Fabrikation der rauchenden Säure und des Anhydrids. Wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, wurde die Schwefelsäure zuerst durch Erhitzen von Vitriolen und Alaunen erhalten. Nach dieser Methode wird noch jetzt in Böhmen auf den in der Gegend von Pilsen liegenden *Starck'*schen Werken rauchende Schwefelsäure (Oleum) gewonnen. Diese führt auch den Namen Nordhäuser Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl), weil die früheren Fabriken zu Braunlage und Goslar in Nordhausen ihre Niederlage hatten.

Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist eine Lösung von Pyroschwefelsäure ($S^2O^7H^2$) in Monohydrat, wie sie früher zum Lösen von Indigo verwendet wurde. Seit nun für andere Zwecke (zum Reinigen von Erdwachs, zum Sulfonieren in der Teerfarbenindustrie) grosse Mengen solcher Säure gebraucht werden, hat man gelernt, sie auch auf anderem Wege darzustellen, und ist jetzt in der Lage, aus technisch gewonnenem Schwefelsäureanhydrid, SO^3, durch Mischen mit Monohydrat Säuren von beliebigem Gehalte zwischen SO^3 und SO^4H^2 herzustellen.

Auf den *Starck'*schen Werken dient als Rohmaterial der daselbst vorkommende „Vitriolschiefer" mit hohem Gehalte an äusserst fein verteiltem Eisenkies. Der Vitriolschiefer wird zerkleinert und auf Halden der Oxydation überlassen, wobei im Verlauf von cca drei Jahren das Schwefeleisen in Ferrosulfat, teilweise schon in Ferrisulfat übergeht. Die Haufen werden ausgelaugt, die Lauge in Bottichen weiterer Oxydation überlassen, dann konzentriert, geklärt und in Eisenkesseln zur Syrupkonsistenz eingedampft. Sie erstarrt nach dem Ausgiessen zu einer blassgelben bis gelbgrünen Masse, dem rohen Vitriolstein oder Rohstein; durch Kalzinieren in Flammöfen wird dieser entwässert und das Ferrosulfat derselben in Ferrisulfat übergeführt. Dieser kalzinierte Stein wird dann in den „Oleumhütten" durch Destillation zerlegt, was in „Galeerenöfen" in Kolben (Retorten) von

Fig. 88.



feuerfestem Thone erfolgt. Auf jeder Seite des Ofens liegen vier Reihen von 34 Kolben (à 750 g Inhalt), darüber noch eine Reihe von 34 grösseren, beiderseits offenen Retorten, so dass sämtliche Mündungen durch Oeffnungen im Mauerwerke etwas aus dem Ofen herausragen.

Die Fig. 88 (*Lunge*, *Sodaindustrie*) zeigt einen zweireihigen Ofen (statt des fünfreihigen!), wobei zu bemerken, dass der Hals der Vorlagen in den Hals der Retorten hineinragt, damit der Kitt (aus Thon und Sägespänen) nicht in die Säure fallen kann, die sich in der Vorlage ansammelt. In die Vorlagen wird vor der Destillation etwas Wasser oder englische Schwefelsäure gebracht, in der sich das nach der Gleichung

$$Fe^2(SO^4)^3 = Fe^2O^3 + 3SO^3$$

entstehende Anhydrid kondensiert. (Ist Ferrosulfat vorhanden, so entsteht nach

$$2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2$$

gleichzeitig schweflige Säure, die übrigens auch durch Spaltung von SO^3 durch Ueberhitzung sich bilden kann.) Die Rückstände von Eisenoxyd (Colcothar, Caput mortuum) werden zum Polieren und als Farbe verwendet (s. pag. 284).

Von andern Sulfaten, die man zur Fabrikation beigezogen, hat sich besonders das Natriumpyrosulfat, $S^2O^7Na^2$, zur Anhydridfabrikation geeignet erwiesen. Erhitzt man Natriumbisulfat, SO^4HNa, vorsichtig, so geht es zunächst in Pyrosulfat über:

$$2SO^4HNa = S^2O^7Na^2 + H^2O;$$

dieses zerfällt beim Glühen in neutrales Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrid:

$$S^2O^7Na^2 = SO^4Na^2 + SO^3.$$

Synthetisch wird Anhydrid nach *Winkler* dargestellt durch Vereinigung von schwefliger Säure mit Sauerstoff. Er lässt zunächst Schwefelsäure auf glühende Chamotte auftropfen, wodurch sie in SO^2, O und H^2O zerlegt wird:

$$SO^4H^2 = SO^2 + O + H^2O.$$

Das Wasser wird durch Verdichtung und durch Absorption mit konzentrierter Schwefelsäure weggeschafft; dann leitet man das Gemenge von SO^2 und O über platinierten Asbest, wodurch Vereinigung zu SO^3 bewirkt wird:

$$SO^2 + O = SO^3.$$

Platinierter Asbest hat sich als Kondensationsmittel am besten bewährt, weniger gut sonstige Kondensationsmittel, wie Eisenoxyd etc. — Fast das gleiche Verfahren haben gleichzeitig mit *Winkler Squire*

und *Messel* vorgeschlagen. Auch nach dem Verfahren von *Schröder* und *Hänisch* dargestellte schweflige Säure benutzt man zur Fabrikation von SO^3 und ebenso leitet man direkt Röstgase über Platinasbest.

Das feste Anhydrid kommt in Blechbüchsen und -kisten zum Versandt; auch reine Pyroschwefelsäure ($S^2O^7H^2$) wird als Krystallmasse in den Handel gebracht. Dass diese Verbindungen an der Luft stark rauchen, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Litteratur: *Schwarzenberg*, die Technologie der chem. Producte, die durch Grossbetrieb aus anorg. Materialien gewonnen werden. *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige.

KOCHSALZ UND SODA.

Kochsalz.

Vorkommen; Verwendung. Das Chlornatrium ist dasjenige Natriumsalz, das uns von der Natur in grösster Menge zur Verfügung gestellt wird und das deshalb, abgesehen von seiner direkten Verwendung als Speise- und Kochsalz, das hauptsächlichste Rohmaterial für die Gewinnung der Soda bildet. Soda wird auch aus Kryolith gewonnen, wie pag. 297 gezeigt wurde, doch verschwindet die so erzeugte Menge der aus Kochsalz hergestellten gegenüber fast völlig; die Verwendung des natürlich vorkommenden kohlens. Natriums, sowie des aus Pflanzenaschen dargestellten, ist gegenwärtig nur noch von lokaler Bedeutung. Von sonstigen Natriumverbindungen kommt noch der Natronsalpeter in Betracht, aber nicht für die Sodafabrikation.

Chlornatrium findet sich in der Natur zunächst im Meerwasser, dessen gesamten Salzgehalt *Breislack* auf 190 000 Billionen Zentner veranschlagt. Die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers (der grossen, offenen Meere) wird angegeben:

Chlornatrium	2,700	Gesamtsalzgehalt	3,505
Chlorkalium	0,070	Wasser	96,470
Chlormagnesium	0,360	Verlust	0,025
Brommagnesium	0,002		100,000.
Schwefels. Magnesium	0,230		
Schwefels. Calcium	0,140		
Kohlens. Calcium	0,003		

Ferner sind Jod, Fluor, Phosphorsäure, Kieselsäure, Lithium, Baryum, Strontium, Eisen etc. in minimalen Mengen vorhanden. In Binnenmeeren, z. B. in der Ostsee, im schwarzen Meere ist der Gesamtsalzgehalt niedriger, etwa 1,8%, darunter 1,4—1,5% NaCl; das Mittelmeer ist bezüglich des Salzgehaltes den offenen Meeren gleich. — Durch Verdunsten von Meerwasser sind die Steinsalzlager

entstanden, die sich in verschiedenen Formationen, durchsetzt von Thon, Gips etc. vorfinden. Bekannt sind die Lager in den Alpen: Berchtesgaden, Salzburg, Ischl, Hall, Hallein, die württembergischen Lager der Heilbronner Gegend, die norddeutschen Lager bei Stassfurt etc., die galizischen bei Wieliczka in den Karpathen u. s. f. (Ueber die besonders für Stassfurt studierten Ablagerungsverhältnisse s. Kali- und Magnesiaverbindungen.) Das Steinsalz enthält 98—99% NaCl, ausserdem Chlorcalcium und Chlormagnesium, die das Feuchtwerden an der Luft bedingen, auch Chlorkalium, schwefelsaures Natrium etc. — Gelöst findet sich ferner Kochsalz in manchen Salzseen; als typisches Beispiel sei hier das tote Meer angeführt, das eine gesättigte Salzmutterlauge mit 22,3% Salzgehalt vorstellt, wie sie beim Auskrystallisieren eines Teiles des Kochsalzes hinterbleibt. Es enthält:

Chlornatrium . . .	8,151	Bromnatrium, Brommagnesium . .	0,189
Chlorkalium	1,019		
Chlormagnesium . .	10,079	Schwefels. Calcium .	0,100
Chlorcalcium . . .	2,538	Bituminöse Stoffe . .	0,223.

In der Nähe von Salzseen, salzhaltigen Flüssen u. s. w. findet sich dann auch das Steppensalz als Auswitterung. Umgekehrt entstehen durch Auslaugung der Steinsalzlager die Salz- oder Soolquellen verschiedensten Gehaltes.

Das „Steinsalz“ wird durch bergmännische Arbeit direkt gewonnen; die Darstellung von „Siedesalz“ aus Meerwasser und aus Salzsolen soll nachher eingehender besprochen werden. Hier nur einige statistische Zahlen: Die Salzgewinnung im deutschen Zollgebiete betrug 1892/93 1 095 924 Tonnen und zwar

Krystallsalz und Steinsalz	574 777	Tonnen
Siedesalz	503 970	„
Viehsalz-Leckstein . . .	134	„
Pfannenstein	4 202	„
Andere Salzabfälle . . .	12 841	„
Soole	0	„

Der Salzverbrauch betrug:

Speisesalz	383 444	Tonnen
Anderes Salz	511 240	„
Zusammen	894 684	„ .

Auf den Kopf der Bevölkerung berechnet sich der Verbrauch an Speisesalz auf 7,6 kg, an anderem Salze auf 10,1 kg, Gesamtverbrauch 17,7 kg. (In England beträgt seiner bedeutenden Sodaindustrie wegen der Verbrauch pro Kopf cca 30 kg!) — Zu andern als Speisezwecken wurden, wie angeführt, 511 240 t verwendet und zwar:

Zur Viehfütterung . .	113 888 t	Seifen- u. Kerzenfabrikation	9 649 t
Zur Düngung . . .	3 491 t	Lederindustrie	18 203 t
Soda- u. Glaubersalzfabriken	294 801 t	Glas- u. Thonwarenindustrie	1 903 t
Chem. u. Farbenfabriken	38 705 t	Metallwarenindustrie . .	21 686 t
		Sonstiges	9 914 t

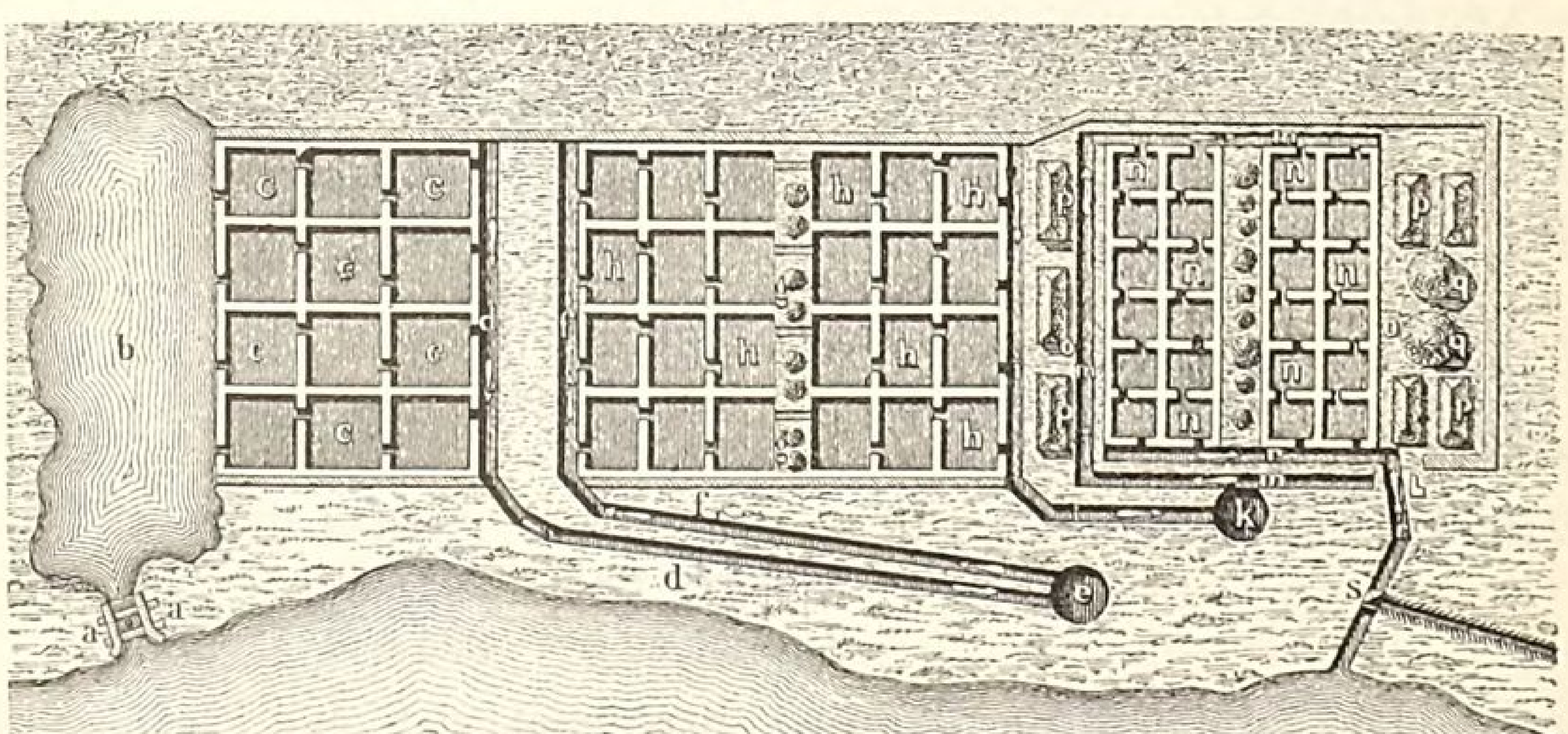
Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer betrugen 1892/93 nach Abzug der Ausfuhrvergütung von 60 976 Mark: 45 713 776 Mark.

Die Steuer beträgt für Speisesalz 12 Mark für 100 kg; Salz für industrielle Zwecke und Viehsalz sind steuerfrei, müssen aber denaturiert werden. Dazu dient für Viehsalz $^1/_4$—$^3/_8$ Eisenoxyd und $^1/_4$% Wermuthkraut, für Sodafabriken 2—5% Glaubersalz oder 1—5% Schwefelsäure u. s. f. 100 kg Steinsalz kosten in Stassfurt cca 0,4, Siedesalz 2,5 Mark.

Gewinnung aus Meerwasser. Das direkte Versieden des Meerwassers ist der hohen Kosten wegen meist unmöglich und muss es mindestens durch Gradieren, durch Verdunstung vorher konzentriert werden. Auch durch Ausfrierenlassen des Wassers (Eisgradierung) gewinnt man, z. B. in Sibirien, konzentrierte Sole aus Meerwasser. Man entfernt das sich bildende, nahezu salzfreie Eis, lässt den Prozess sich wiederholen u. s. w., bis eine siedewürdige Sole sich gebildet hat. Ein in südlichen Ländern (Spanien, Portugal, Südfrankreich) übliches Verfahren ist die Gewinnung durch freiwillige Verdunstung des Wassers an der Luft in den sog. Salzgärten (Meersalinen).

Einen solchen Salzgarten stellt Fig. 89 (*Muspratt*) dar. Etwa

Fig. 89.



im Monat März lässt man zur Flutzeit das Meerwasser in das Hauptbassin (jus) b durch die Schleuse a eintreten; hier klärt sich das Wasser und beginnt auch schon die Verdunstung. Das geklärte Wasser fliesst langsam durch seichte Vorteiche (couches) c, gelangt unter Ver-

dunsten in den Kanal d und in die Cisterne e. Mittelst Pumpe wird die angereicherte Sole dann in den Kanal f gehoben, der sie in eine neue Reihe von Verdunstungsbassins (tables) h führt. In c und h setzt sich der meiste Gips nebst Bittersalz ab. Der Zufluss wird so reguliert, dass die Sole in den hintersten Reihen von h (muant) angekommen Salz absetzt, das eventuell ausgekrückt und auf Damm g zu kleinen Haufen vereinigt wird. Die gesättigte Sole fliesst durch Kanal i nach Cisterne k und wird von hier nach Kanal m gehoben. Von hier aus tritt sie in die Krystallisierbassins (aires) n. Die hier sich absetzenden Salzkrusten krückt man 2—3mal wöchentlich, bei günstigem Wetter selbst täglich an die Ränder oder Dämme o der Beete zu kleinen Haufen zusammen; die Mutterlauge geht in die Teiche zurück und gelangt schliesslich, wenn kein Salz mehr auskrystallisiert, durch Kanal r (mit Schleusse) in die See zurück. Das gewonnene Salz enthält noch Chlormagnesium; um es davon zu befreien, wird es am Rande des Gartens zu Haufen, viereckig (p, vaches) oder rund (q, pilots), aufgestürzt und diese, mit Stroh oder Seegras bedeckt, einige Monate im Freien stehen gelassen. Durch die Luftfeuchtigkeit zerfliesst das Chlormagnesium, sammelt sich am Fuss der Haufen und fliesst ab.

Auch auf die Ausnutzung der Mutterlaugen der Salzgärten hat man auf Grund von *Balard's* Anregungen sein Augenmerk gerichtet. Die letzte Ausbildung dieser Industrie beschrieb *Würtz* als die auf der Saline zu Giraud (in La Camargue) übliche Methode, welche die früheren Methoden von *Balard* und *Merle* kombiniere, der letzteren das Prinzip der künstlichen Abkühlung, der ersteren die freiwillige Verdunstung bis 35° Bé entlehne.

Das Wasser bleibt hiebei auf dem natürlichen Boden nur, bis das Aräometer 27° Bé zeigt, dann gelangt es in Behälter mit festgestampftem Boden und endlich auf cementierte Salzböden. Zwischen 32,5 und 35° Bé setzt die Mutterlauge während des Sommers ein Gemenge von Kochsalz und schwefels. Magnesium, das sog. sel mixte ab. Das Salz wird am Ende der Kampagne in die Lagerhäuser eingeführt, die 35° Bé zeigende Mutterlauge gelangt in grosse cementierte Behälter. Das sel mixte wird in Wasser gelöst und die Lösung mittelst *Carré*'scher Eismaschinen auf —3° oder —4° abgekühlt; es krystallisiert, durch Umsetzung in der Kälte entstanden, Natriumsulfat aus. Die Mutterlauge von 35° Bé gibt unter dem Einflusse der Kälte noch Krystallisationen von Magnesiumsulfat; sie wird darauf in Kesseln konzentriert, bis die kochende Flüssigkeit 36° Bé zeigt, wobei für Entfernung des jetzt fallenden Gemenges von

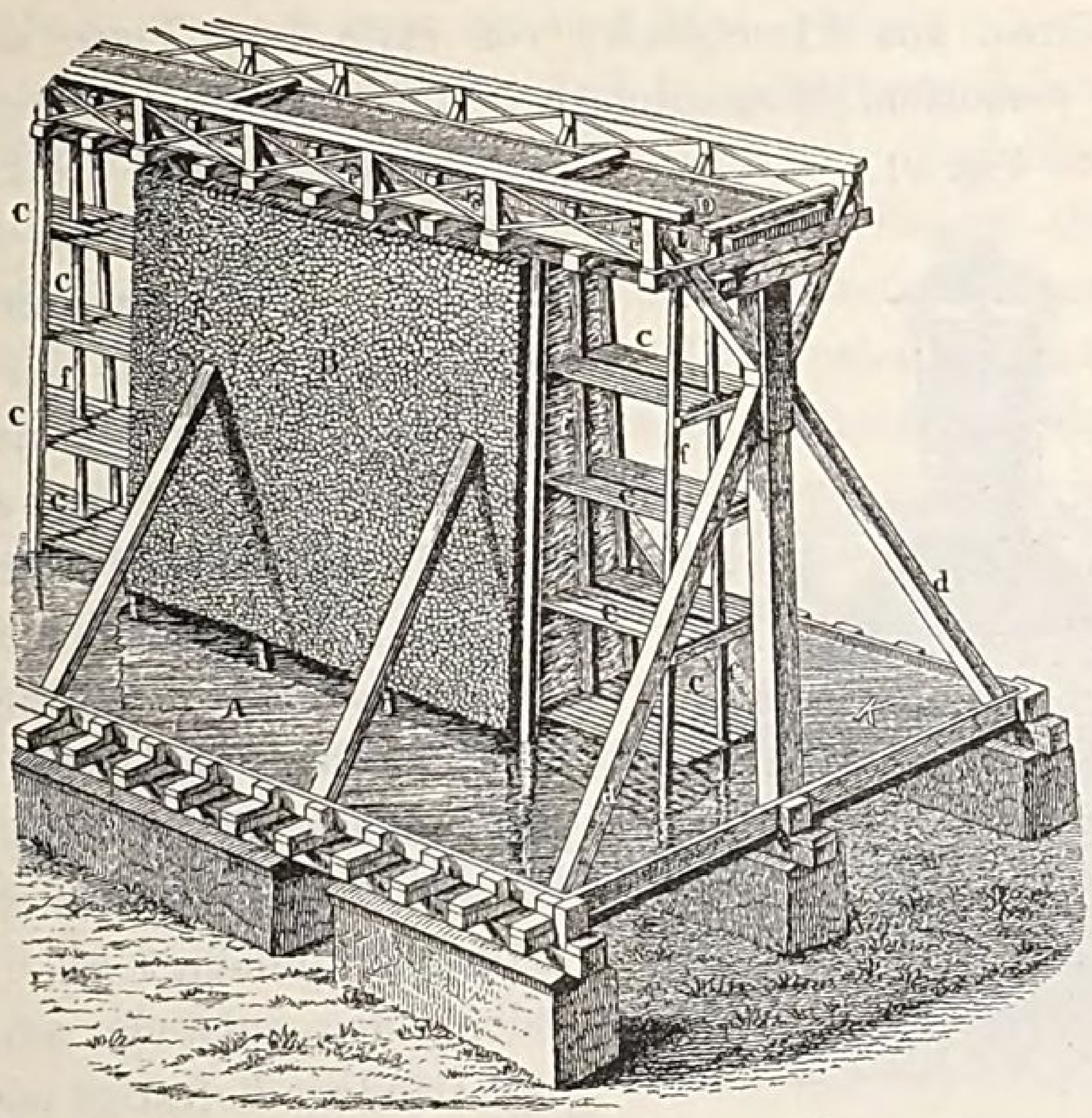
wasserfreiem Magnesiumsulfat und Kochsalz gesorgt ist. (Dieser Schlamm wird ebenfalls, nach Zusatz von mehr Kochsalz, wie das sel mixte auf Natriumsulfat verarbeitet.) Die Lauge von 36° Bé gibt beim Erkalten Krystallisationen von Carnallit, aus dem Chlorkalium gewonnen werden kann. Das Brom bleibt neben dem Chlormagnesium als Brommagnesium in der letzten Mutterlauge. — Nach *Merle* versetzte man auch die heisse Mutterlauge von 35° Bé mit einer kochenden Lösung von Chlormagnesium, worauf sich sofort ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Kochsalz abscheidet, während die heisse Mutterlauge, hievon getrennt, in Krystallisationsgefässe gelangt und hier bei der Abkühlung Carnallit liefert. — Die Kalisalzgewinnung soll durch die Konkurrenz der Stassfurter Industrie wieder unterdrückt worden sein.

Gewinnung aus Salzsolen. Wie wir gesehen haben, wird in Deutschland fast die Hälfte des Kochsalzes als Siedesalz, d. h. durch Versieden von Salzsolen gewonnen. Diese Salzsolen sind entweder natürlich entstandene (Einsickern von Tagwasser in Steinsalzlager) oder künstlich hergestellte (Einleiten von Gruben- oder Tagwasser in das Lager). Der Kochsalzgehalt schwankt bei den natürlichen Solen innerhalb weiter Grenzen, doch kommen manche Solen der Konzentration einer gesättigten Kochsalzlösung (27% NaCl) nahe, so z. B. hat Lüneburg eine 25lötige, Reichenhall eine 23lötige Sole. (Lötigkeit gibt den Prozentgehalt der Sole, Pfündigkeit den Gehalt im Kubikfuss an.) Soll eine Sole mittelst Aufwandes von Brennstoff mit Vorteil eingedampft werden, so muss sie siedewürdig sein, d. h. 16% NaCl und darüber enthalten; andernfalls wird sie vorher durch Einwerfen von Steinsalz, seltener nur noch durch Gradieren konzentriert.

Bei der Gradierung setzt man die Sole, in einen Regen verteilt, dem freien Luftzuge aus und vermehrt dessen Einwirkung dadurch, dass man den Fall der einzelnen Tropfen unterwegs aufhält und verzögert *(Knapp)*. Einen Gradierbau, wie sie jetzt wohl nur noch an Badeorten im Betrieb sind, zeigt Fig. 90 (*Roscoe - Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie)*. Die Sole fällt aus dem Troge D in den Solkasten A, die Verzögerung des Falles erfolgt durch die Dornwand B, die Verteilung der Sole durch die sog. Geschwindstellung. Die Sole wird in ein Reservoir gehoben, von wo aus die Tröge gespeist werden. An den Langseiten der Tröge befinden sich Hahnen e, aus denen die Sole in dünnen Strahlen in die beiderseits des Gradierbaues neben den Trögen entlang laufenden Tröpfelgerinne fliesst, um aus den Einkerbungen derselben tropfenweise auf die Dornwand zu fallen. Diese ist aus

Faschinen von Schwarzdorn gebildet, welche man zwischen dem Lattenwerk des Gerüstes aufsetzt und gerade richtet. Ein Schutzbrett bewahrt die Tropfen, welche stets an der Aussenfläche niedergehen, vor

Fig. 90.



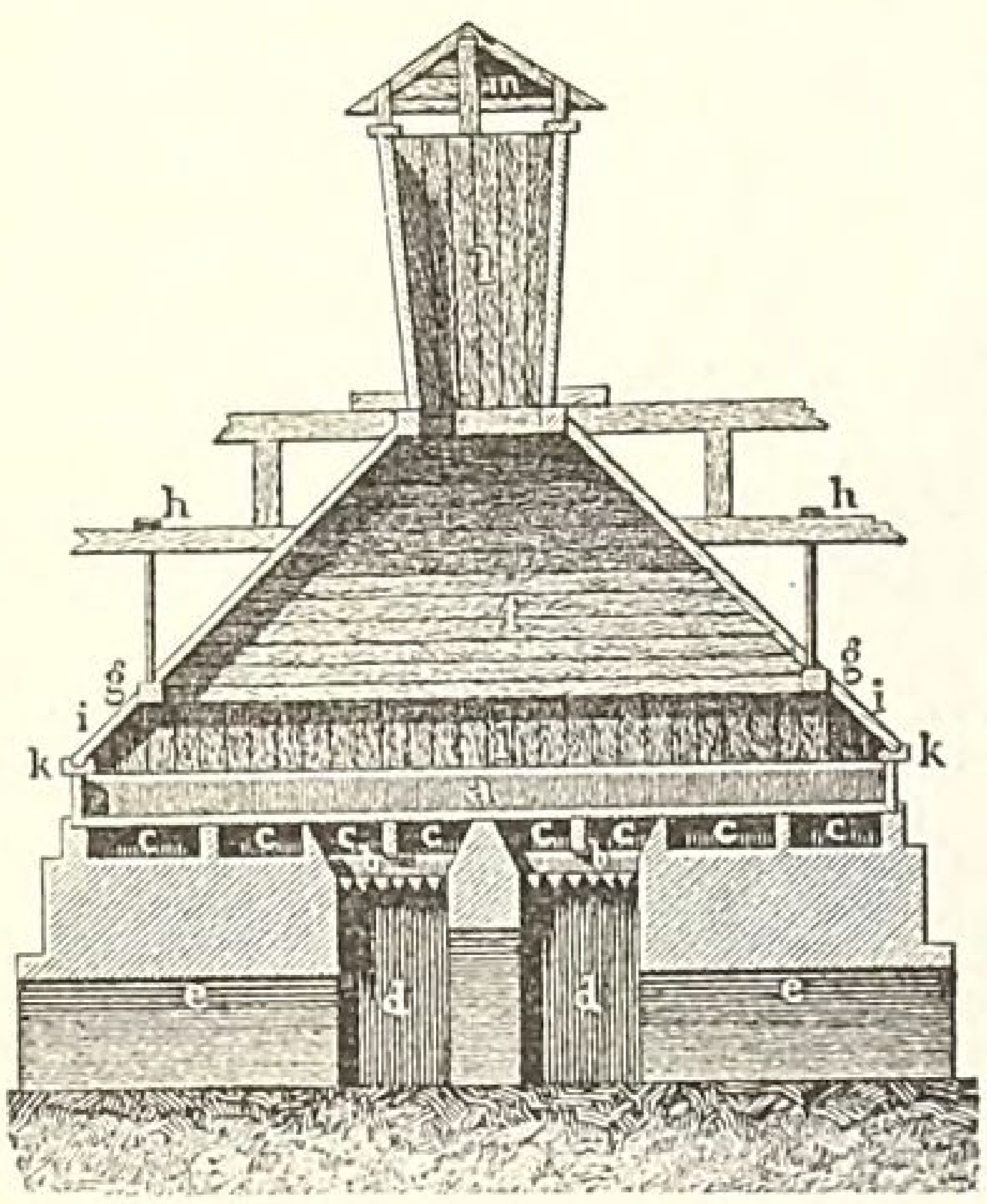
einer schädlichen Ablenkung durch den Wind, der die Dornen durchstreichen muss. Wegen dieses letzteren Punktes sucht man die Gradierbauten hoch, luftig und quer über die Richtung des vorherrschenden Windes anzulegen. Hat der Wind umgeschlagen und droht, die Sole von der Wand ab über den Bau hinauszuwehen, so gradiert man auf der entgegengesetzten Fläche der Dornwand, wozu ein Ruck an dem Hebel der Geschwindstellung genügt. Es können nämlich die aus den Hahnen e fallenden Strahlen der Sole, statt direkt in das darunter befindliche Tröpfelgerinne zu fliessen, in kleine Querrinnen eingelassen und durch diese auf das jenseitige Tröpfelgerinne aufgebracht werden; diese Querrinnen sitzen an einer gemeinsamen Latte, die durch den Ruck des Hebels verschoben wird.

Beim Herunterfallen der Sole findet Konzentrierung statt, aber auch Abscheidung von „Dornstein“, bestehend aus verunreinigenden Bestandteilen der Sole (Gips, Karbonaten etc.). Durch den Wind wird mit dem Wasserdampf Kochsalz fortgeführt, das wahrscheinlich die heilkräftige Wirkung der Luft auf den Wandelbahnen der Gradierbauten bedingt. — Im Winter kann nicht gradiert werden, da sonst Abscheidung von Natriumsulfat, entstanden durch Umsetzung von Chlor-

natrium und Magnesiumsulfat (s. o.), stattfindet. Das Aufheben der Sole auf die Tröge wird so lange wiederholt, bis sie siedewürdig ist.

Die so gradierte, ebenso auch sonstige siedewürdige Sole wird in Siedehäusern (Salzkoten) in den Siedepfannen, viereckigen flachen Pfannen aus Eisenblech, von etwa 1 m Tiefe und 10—20 m Seitenlänge versotten. Eine solche Siedevorrichtung zeigt Fig. 91 *(Muspratt)*. a ist die Siedepfanne, b die Feuerung, c sind die Züge des Herdes. Bei diesen „Zirkulierherden" wird die Verteilung der Flamme von der kleinen Feuerung aus durch passend unter der Pfanne angelegte und dieselbe stützende Feuerzüge bewirkt, um die Pfanne möglichst gleichmässig zu erwärmen. d ist der Aschenfall, darüber der Planrost; e sind Luftzuführungskanäle; f hölzerner Dampfmantel, dessen Gevier g an dem Gebälk h aufgehängt ist, i Deckklappen oder Laden, entweder am Mantelgevier mit Bändern befestigt oder wegnehmbar. Mit ihrer Unterkante stehen die Laden in einem rinnenförmigen Falz k. l ist die Dunst- oder Dampfesse, m das Dampfdach.

Fig. 91.



Beim Versieden sind zwei Perioden zu unterscheiden: das Stören und das Soggen. Beim Stören, das zuweilen in einer eigenen Pfanne, auch in Rundpfannen mit Rührwerk vorgenommen wird, unterhält man lebhaftes Sieden, wobei man öfters abschäumt und den sich absetzenden Schlamm entfernt. Zuweilen werden auch, um vollständigere Reinigung der Sole zu bewirken, verschiedene Körper zugesetzt: Blut, Eiweiss, Alaun etc. Das verdampfende Wasser wird durch frische Sole ersetzt, bis die Pfanne mit siedend gesättigter Sole gefüllt ist. Der sich abscheidende „Pfannenstein" besteht aus Gips, Glaubersalz, Karbonaten, Eisenoxyd, organischen Stoffen etc., sowie aus Kochsalz. — Nachdem Schaum und Schlamm möglichst entfernt sind, beginnt das Soggen (vgl. pag. 97) durch Versiedung oder Verdunstung, um entweder feinkörniges oder grobkörniges Salz darzustellen. Im ersten Falle unterhält man lebhaftes Feuer, im zweiten Falle hält man die Temperatur der Sole nur auf 60—90°, je nachdem man gröberes oder feineres Korn des Salzes wünscht. (Bei ungestörter Krystallisation bilden sich die bekannten treppenförmigen Krystallaggregate.) Das

sich ausscheidende Salz wird mit Krücken am Rande der Pfanne zusammengezogen und dann herausgehoben (ausgewirkt). Dasselbe ist anfangs rein und weiss, wird aber bei fortgesetztem Soggen um so unreiner, je mehr sich die fremden Bestandteile in der Mutterlauge häufen. Deshalb sortiert man es und hört auf zu sieden, sobald es zu unrein wird. — Man lässt von dem ausgezogenen Salze die Mutterlauge abtropfen und trocknet es in Pfannen oder auf Horden in der Trockenstube. Feines „Tafelsalz" wird in Centrifugen abgeschleudert und sorgfältig getrocknet. Bei unreinerem Salz, das besonders zerfliessliche Salze (Chlormagnesium oder Chlorcalcium) enthält, durch welche das Salz auch nach dem Trocknen zerfliesslich bleiben würde, wäscht man das Salz mit heisser Siedesole aus. Auch durch Zusatz von Natriumcarbonat scheint man Chlormagnesium und Chlorcalcium zu entfernen. — Der Pfannenstein findet als „Lecksalz" für das Vieh Verwendung. Die Mutterlauge enthält neben Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Sulfaten auch Brom- und Jodnatrium und wird entweder zur Herstellung von Mutterlaugesalzen (vgl. Seesalzbereitung pag. 427) oder (bei Brom- und Jodgehalt) zu Bädern benutzt.

Soda.

Allgemeines. Die Soda war als „neter", „nitrum" bereits den Alten bekannt, wenn sie auch lange Zeit vielfach mit der Potasche verwechselt wurde. Man hatte zunächst zur Verfügung die Trona, das an den Salzseen Aegyptens etc. auswitternde anderthalbfach kohlens. Natrium, $Na^2CO^3 . 2HNaCO^3 . 3H^2O$, von dem Aegypten noch jetzt cca 10 000 Tonnen jährlich liefert. Aehnliche Vorkommnisse unreiner Soda finden sich in Centralamerika als Urao, in der Araxesebene als Araxessoda, in Ungarn als Székső etc. Dann wurde aus der Asche von Strandpflanzen: Salsola, Salicornia etc., die viel Natronsalze enthalten, eine unreine Soda hergestellt als Rochetta in Alexandria, Barilla, Alicantesoda in Spanien, Salicor und Blanquette in Südfrankreich; auch die später zu besprechenden Kelp- und Varecaschen fanden Verwendung.

Die Verwendung dieser Sodasorten ist wohl nur noch von lokaler Bedeutung; schon Ende des vorigen Jahrhunderts reichten Soda und Potasche älterer Art nicht mehr aus für den gesteigerten Bedarf und man suchte, veranlasst insbesondere durch eine Preisaufgabe der französischen Akademie (1782), nach neuen Methoden, von denen sich die

von *Nicolas Le Blanc* angegebene allgemeinen Eingang verschaffte und noch heute im Prinzip ebenso ausgeführt wird, wie er es 1789 vorschrieb. *Le Blanc* selbst starb 1806 im Armenhause! In England führte *Losh* das Verfahren zu Anfang dieses Jahrhunderts ein, doch erhielt es erst nach 1823 (Aufhebung der hohen Salzsteuer!) besonders durch *Muspratt's* Bemühungen grössere Ausdehnung. Die erste deutsche Fabrik wurde durch *Hermann* in Schönebeck 1840 angelegt.

Grosse Konkurrenz erwuchs der *Leblanc*sodaindustrie durch die Einführung des Ammoniaksodaprozesses von Seiten *Solvay's* (1866), der einfacher und lohnender arbeitet. Beim *Leblanc*prozess wird, aus später zu besprechenden Gründen, auf Umwegen vorgegangen, es wird aus Kochsalz erst Sulfat und daraus dann erst die Soda dargestellt; beim *Solvay*prozess wird Kochsalz direkt mit Ammoniumbicarbonat in Chlorammonium und Natriumbicarbonat umgesetzt. Dass der Ammoniakprozess den *Leblanc*prozess nicht völlig verdrängt hat, beruht darauf, dass beim letzteren Salzsäure erhalten wird als Nebenprodukt, deren wir zur Chlorindustrie und auch sonst bedürfen. Beim Ammoniakprozess geht das Chlor des Chlornatriums wesentlich als wertloses Chlorcalcium verloren und es müsste zunächst ein genügend lohnendes Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor auf anderem Wege, unabhängig von der *Leblanc*sodafabrikation, ermittelt werden, um diese völlig zum Verschwinden zu bringen. Die Nebenprodukte sind es, die hier den Prozess aufrecht erhalten.

Ueber die beiden Verfahren durch die sich anbahnende Einführung elektrochemischer Prozesse drohende Gefahr soll später gesprochen werden. Bezüglich des jetzigen Standes der Industrie sei angeführt, dass nach *Hasenclever* von der gesamten Sodaproduktion die Ammoniaksodafabriken in

Deutschland etwa	75%	Oesterreich etwa	47%
Frankreich	60%	England	22%

liefern. Die grösste Produktion in Deutschland haben die drei den deutschen *Solvay*werken gehörigen Fabriken in Wyhlen, Bernburg und Saaralben, die mehr als 1/3 des ganzen Verbrauchs decken. In 24 Fabriken werden jährlich cca 150 000 t Soda (100%) in Deutschland erzeugt; im Jahre 1878 betrug die Produktion nur 42 500 t. Seit einigen Jahren ist die Ausfuhr grösser als die Einfuhr. England erzeugte 1892 in acht Ammoniaksodafabriken cca 200 000 t Soda; es wurden verbraucht an Kochsalz

	1890	1891	1892
für das *Leblanc*verfahren	602 769	567 863	519 563
für das Ammoniakverfahren	252 260	278 528	304 897.

Es findet also auch dort Verschiebung zu Gunsten des Ammoniakverfahrens statt.

Leblancprozess, Einleitung. Beim *Leblanc*prozess wird zunächst das Kochsalz durch Einwirkung von Schwefelsäure in Sulfat übergeführt:

$$2NaCl + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2HCl.$$

Das Sulfat wird dann mit Kalkstein und Kohle verschmolzen, wobei zunächst nach

$$SO^4Na^2 + 2C = Na^2S + 2CO^2$$

unter Bildung von Kohlensäure das Sulfat zu Natriumsulfid reduziert wird, welches sich mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Calciumsulfid umsetzt:

$$Na^2S + CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaS.$$

Beim Auslaugen bleibt Schwefelcalcium als „Sodarückstand" ungelöst, während die Soda in Lösung geht.

Wir werden sonach die Darstellung des Sulfates zu besprechen haben, dann das Schmelzen der Soda sowie die Verarbeitung der Rohsoda und die Gewinnung von Aetznatron und Bicarbonat. Die Verwertung der beim Sulfatprozesse abfallenden Salzsäure soll später getrennt besprochen werden. Hier ist aber abzuhandeln die Verwertung der Sodarückstände durch Regeneration des Schwefels derselben. Die Verwertung der Salzsäure auf Chlorkalk etc. bildet, wie erwähnt, den lohnenden Teil der Industrie. Die *Leblanc*industrie liefert so ziemlich die ganze, technisch erzeugte Salzsäure, und die Salzsäure ist es, welche uns zur Erhaltung der Industrie zwingt. Nutzbringend wäre auch die Regeneration des Schwefels, doch hängt dies gleichzeitig von den Kies- und Schwefelpreisen ab. Dass die Schwefelsäureindustrie am Schicksale der *Leblanc*industrie beteiligt ist, versteht sich von selbst. Würde der *Leblanc*prozess verdrängt, so würde sie einen Hauptabnehmer für ihr Produkt verlieren; die beiden Industrien hängen aufs Innigste zusammen. Der durch Verarbeitung spanischer Kiese sich infolge ihres Kupfergehaltes ergebende Vorteil kommt auch der *Leblanc*industrie zu gute.

Sulfatdarstellung. Natriumsulfat, kurzweg „Sulfat" genannt, wird, wie erwähnt, durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der hier produzierten Menge gegenüber kommt das bei der Verarbeitung des sel mixte der Meerwasserlaugen, dann bei Darstellung der Salpetersäure aus Chilesalpeter anfallende Quantum nicht in Betracht, noch weniger das natürlich vorkommende Glaubersalz. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlornatrium verläuft

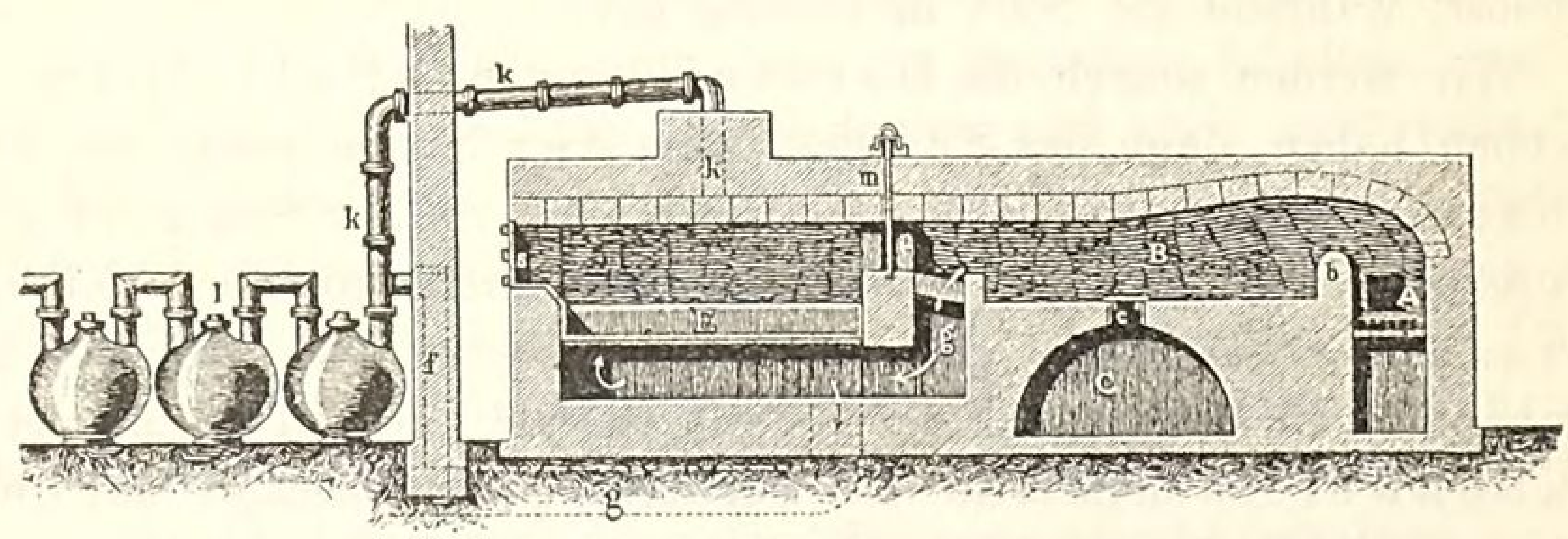
in zwei Phasen: zunächst entsteht bei niedrerer Temperatur neben Salzsäure Bisulfat, das sich dann bei höherer Temperatur mit einem weiteren Molekul Chlornatrium zu Salzsäure und Monosulfat umsetzt:

$$NaCl + SO^4H^2 = NaHSO^4 + HCl.$$

$$NaCl + NaHSO^4 = Na^2SO^4 + HCl.$$

Verwendung findet einerseits zerkleinertes Steinsalz oder körniges, nicht zu grobes, aber auch nicht zu feines Siedesalz, andererseits als Schwefelsäure die sog. *Glover*turmsäure, die dort auf 60—62° Bé konzentriert wurde. Die Umsetzung erfolgt in Flamm- oder in Muffelöfen, sog. Sulfatöfen; das Kochsalz wird zunächst in einer flachen gusseisernen Schale oder Bleipfanne in Bisulfat, dann im Flammofen oder der Muffel in Monosulfat übergeführt. Ein Flammofen mit einer Bleipfanne ist in Fig. 92 *(Muspratt)* abgebildet.

Fig. 92.



A ist der Feuerraum, B die Herdsohle oder der Kalzinierraum, E die Bleipfanne. Der Heizraum ist durch die Feuerbrücke b vom Kalzinierraum getrennt; die Gase der Feuerung entweichen, gemischt mit dem im Ofen entwickelten Salzsäuregas, durch die Züge g und treten unter die auf gusseisernen Platten ruhende Pfanne. Die eisernen Platten werden durch drei in gleich weiten Abständen von einanderstehende, mit den Längsmauern des Ofens parallel laufende Mauern getragen. Diese sind so angelegt, dass dadurch Feuerzüge gebildet werden, welche die heisse Luft zwingen, erst unter der Pfanne hin und her zu ziehen, ehe sie durch den unterirdischen Kanal g″ zu den Salzsäurekondensatoren gelangt. Das Salz wird durch die Arbeitsöffnung s in die Pfanne geworfen, die Schwefelsäure fliesst durch ein Bleirohr zu dem Salz in die Pfanne; die Salzsäuredämpfe entweichen durch zwei thönerne Röhren k in die ausserhalb des Gebäudes liegenden Kondensatoren.

Die Schwefelsäure wird in der Pfanne rasch mittelst einer eisernen Krücke mit dem Salz gemischt, um Ueberhitzung des Pfannenbodens

zu verhüten; das anfangs dünnflüssige Gemisch nimmt schliesslich die Konsistenz eines dicken Breies an und nun muss das Anbrennen, d. h. das Durchschmelzen des Pfannenbodens durch sorgfältiges Durcharbeiten vermieden werden. Wird die Masse so fest, dass sie von einem eingetauchten Spatel nicht mehr abfliesst, so wird der Schieber m zwischen Pfanne und Kalzinierraum geöffnet und die Masse mittelst eines löffelförmigen Spatels mit langem Stiele durch die Oeffnung c in den Kalzinierraum geworfen. Sobald die Pfanne entleert ist, lässt man Schwefelsäure zufliessen und bringt dann das erforderliche Salz ein. Im Kalzinierofen wird die Beschickung mit eisernen Spateln durchgearbeitet und das Produkt in ein grobes Pulver verwandelt. Schliesslich wird das glühend heisse Sulfat durch eine Arbeitsöffnung in das unter dem Kalzinierraum befindliche Gewölbe C gestürzt. Wie die Salzsäuregase kondensiert werden, soll später besprochen werden.

Dies die Beschreibung eines Flammofens! Bei den Muffelöfen, die allseitig geschlossen sind und aus denen die Feuergase getrennt von den Säuredämpfen in den Schornstein entweichen, ist bessere Kondensation und grössere Konzentration der Salzsäure ermöglicht; Flammöfen haben grössere Produktion und gestatten leichtere Herstellung hochgradigen Sulfates. Bei den Muffelöfen wird oft die aus der Pfanne entweichende Säure, die „Pfannensäure", als reiner getrennt von der schwefelsäurehaltigen „Muffelsäure" aufgefangen. Auch mechanische Sulfatöfen sind im Gebrauch, welche Handarbeit entbehrlich machen. Hieher gehört der Ofen von *Mactear*, bei dem Salz und Schwefelsäure kontinuierlich in eine durch einen ringförmigen Wulst der Ofensohle gebildete Pfanne eingeführt werden. Die noch dünnflüssige Masse fliesst in den dem Zentrum zunächst liegenden Teil des Herdes über, wo sich sonst die in der Pfanne vor sich gehende Bildung von Bisulfat vollzieht. Durch ein Rührwerk wird aber die Masse allmählich von innen nach aussen geführt und dabei weiter zersetzt, so dass der äussere Teil des Herdes die Aufgabe des Sulfatkalzinierofens übernimmt.

Von der gewöhnlichen Methode der Sulfatdarstellung, Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure, unterscheidet sich die in manchen englischen Fabriken übliche Methode von *Hargreaves* dadurch, dass er, um die Schwefelsäurefabrikation zu umgehen, Röstgase, Luft und Wasserdampf direkt auf das Kochsalz einwirken lässt, wodurch Sulfat und Salzsäure gebildet werden:

$$SO^2 + O + H^2O + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2HCl.$$

Kochsalz wird durch Anfeuchten und Trocknen in flache Kuchen

von bestimmter Grösse (cca 38 mm Durchmesser) übergeführt. Mit diesem Salze werden zu Batterien vereinigte gusseiserne Cylinder oder cylindrische Kammern aus feuerfestem Material (in der Regel acht Stück) gefüllt, diese von aussen auf cca 500° erhitzt und in dieselben nun die luft- und wasserhaltigen Röstgase (2 Vol. SO^2; 2 Vol. H^2O und die 1 Vol. O entsprechende Luftmenge) geleitet. Die Salzstücke liegen auf eisernen Gittern, das Gasgemisch tritt unterhalb des Gitters ein; die Anordnung ist ferner so getroffen, dass das frische Salz mit den letzten, an schwefliger Säure bereits armen Gasen zusammenkommt, während die frischen Röstgase auf das nahezu fertige Sulfat einwirken. Aus dem letzten Cylinder entweicht die Salzsäure, nur noch mit überschüssiger Luft gemischt, in die Kondensationsapparate. Die bei der Reaktion freiwerdende Wärme sollte eigentlich zur Fortführung des einmal eingeleiteten Prozesses genügen, doch muss wegen der unvermeidlichen Wärmeverluste Wärme von aussen fortwährend zugeführt werden.

Ehe wir nun zur Besprechung der Ueberführung des Sulfates in Soda übergehen, sei daran erinnert, dass zunächst die Glasfabrikation viel Sulfat verbraucht; dann findet es Verwendung bei der Darstellung von Ultramarin. Eisenfreies Sulfat, das oft erfordert wird (für Ultramarin, feines Glas), erhält man zunächst durch Anwendung von Bleipfannen bei der Darstellung. Auch durch Umkrystallisieren (bei 33°) kann es eisenfrei als Glaubersalz $Na^2SO^4 . 10H^2O$ erhalten werden. Die Gewinnung von Glaubersalz aus dem sel mixte der Meerwasserlaugen ist pag. 427 besprochen. Wasserfrei (als Thénardit) kann man es dadurch erhalten, dass man dem im Krystallwasser geschmolzenen Salz Kochsalz oder schwefels. Magnesium zusetzt (bei Temperaturen über 40°). Glaubersalz enthält 56% Wasser; deshalb ist für weiteren Transport die Ueberführung in das wasserfreie Salz anzuraten.

Schmelzen der Soda. Die Soda wird durch Schmelzen des Sulfates mit Kalkstein oder Kreide und Kohle erhalten. Es entsteht dabei zunächst durch Reduktion des Sulfates Natriumsulfid und Kohlensäure:

$$Na^2SO^4 + 2C = Na^2S + 2CO^2;$$

das Sulfid setzt sich mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Calciumsulfid um:

$$Na^2S + CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaS.$$

Am Schlusse des Schmelzens entsteht auch Kohlenoxyd durch Einwirkung der überschüssigen Kohle auf das Carbonat:

$$CaCO^3 + C = CaO + 2CO.$$

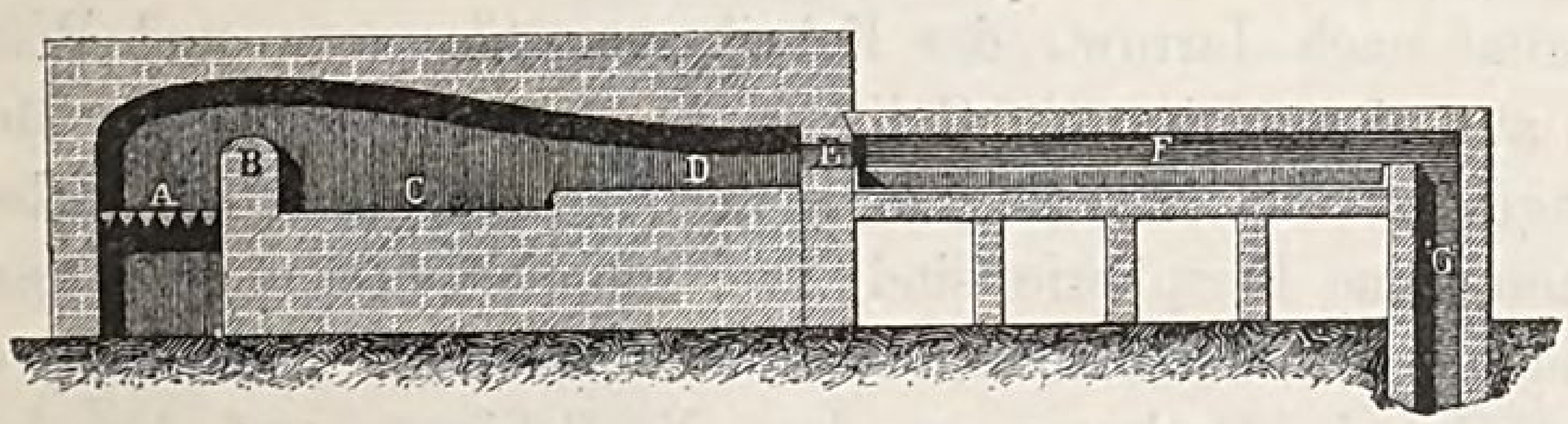
Das Auftreten der Kohlenoxydflämmchen in der Schmelze bezeichnet also die Beendigung des Prozesses. Wird die Schmelze, die sog. Rohsoda, mit Wasser ausgelaugt, so geht die Soda in Lösung und es bleibt unlösliches Schwefelcalcium zurück, während der entstandene Aetzkalk sich mit einem Teil der Soda in Calciumcarbonat und Aetznatron umsetzt.

Früher nahm man (mit *Dumas*) an, es sei die Verwendung eines grösseren Ueberschusses an Kalkstein erforderlich, um schliesslich beim Laugen der Schmelze unlösliches Calciumoxysulfid (CaO . 2CaS) zu erhalten. Dies ist irrig; das hier erhaltene Calciumsulfid ist an und für sich unlöslich. Man nimmt jetzt zum Schmelzen ein Gemenge von 100 T. Sulfat, 90—120 T. Kalkstein oder Kreide und 40—80 T. Kohle; das Mischungsverhältnis würde nach *Kolb*, dessen Theorie der Sodabildung jetzt allgemein angenommen ist, theoretisch sein 100 T. Na^2SO^4, 70,4 T. $CaCO^3$ und 16,9 T. C. Als günstigstes Verhältnis fand *Kolb* 100 T. Sulfat, 94 T. kohlens. Kalk und 44 T. Kohle, wobei entstanden 72,3 T. kohlens. Natrium, 1,12 T. Schwefelnatrium, 2,06 T. schwefels. Natrium. Das Sulfat soll möglichst chlorfrei sein, da sonst chlorhaltige Soda entsteht. Die Kohle wird als Steinkohle verwendet, deren Stickstoffgehalt zur Bildung von Cyanverbindungen Veranlassung gibt. Die Mischung der Materialien braucht nicht sehr sorgfältig zu sein.

Das Schmelzen erfolgt in Flammöfen mit feststehendem oder (für grössere Betriebe) drehbarem Herde. Bei ersteren erfolgt das Durcharbeiten während des Schmelzens mit der Hand; bei letzteren wird das Durchmischen durch die Drehung des Herdes mechanisch besorgt.

Einen gewöhnlichen Sodaofen (für Handbetrieb) zeigt Fig. 93 (*Muspratt*). A ist der Feuerraum, B die Feuerbrücke, C der

Fig. 93.



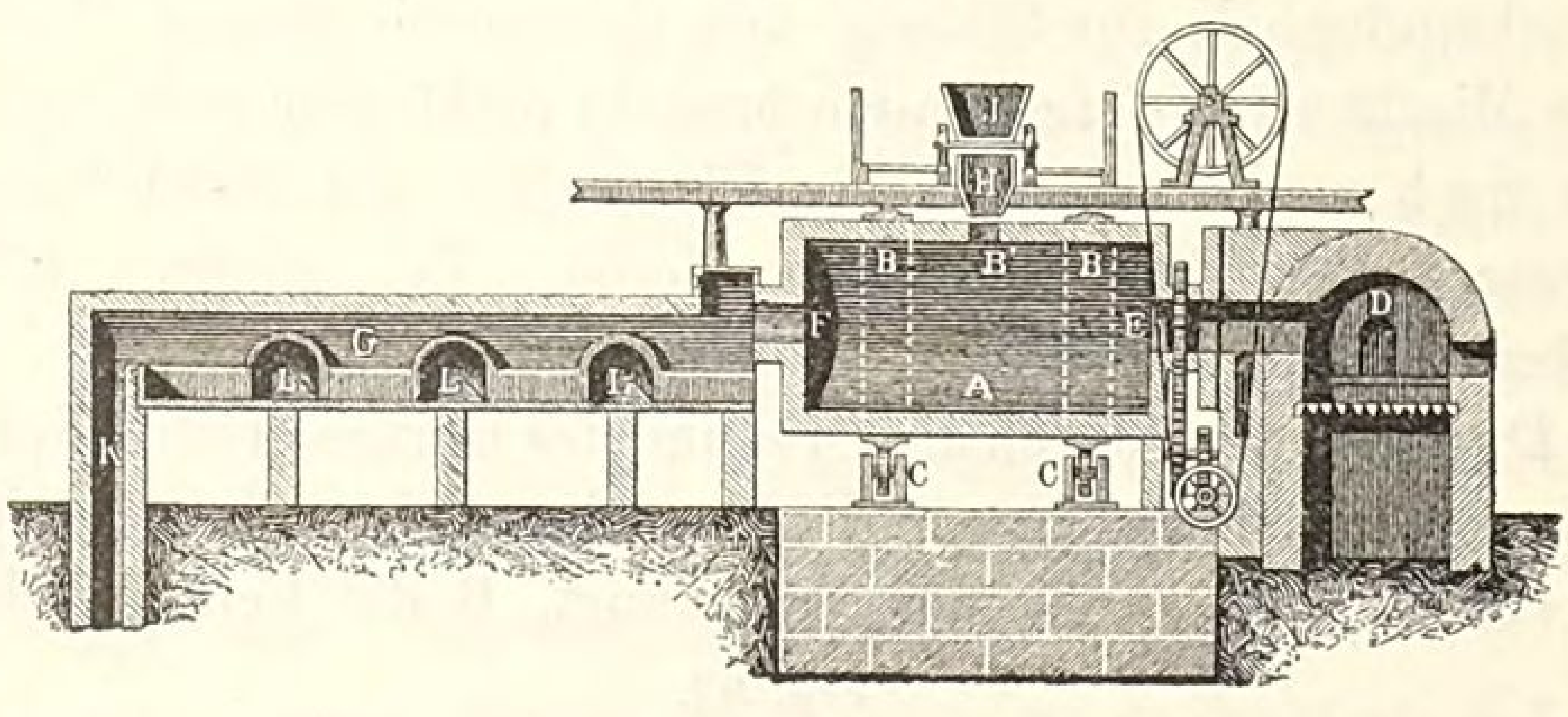
Schmelzraum, D der Vorwärmer, E die Oeffnung, durch welche die Hitze aus dem Ofen in das Pfannengewölbe F gelangt, wo die Flamme dicht über den Spiegel der unter Verwendung der Abhitze zu verdampfenden Rohsodalauge hinstreicht, um durch Zug G in den Hauptkamin geleitet zu werden. Schmelzraum und Vorwärmer haben an den Seiten Arbeitslöcher, ebenso das Pfannengewölbe. Der innere Teil des

Ofens ist aus den besten feuerfesten Steinen konstruiert. In einem Ofen, dessen Breite etwa 2 m, dessen Länge 2,5 m beträgt, wovon die Hälfte auf den Schmelzraum, die Hälfte auf den Vorwärmer kommt, lassen sich leicht täglich 24 Schmelzen à 150 kg Material durchführen.

Die gemischten Rohmaterialien werden durch die Arbeitsöffnung des Vorwärmers in diesen eingebracht und dort bis zum Beginn schwachen Glühens belassen; dann werden sie in den Schmelzraum geschoben, wo die eigentliche Umsetzung bald beginnt. Die oberen Schichten, welche dem Feuer am meisten ausgesetzt sind, werden immer heisser und beginnen zu schmelzen. Nun ist grosse Aufmerksamkeit des Arbeiters an der Arbeitsöffnung erforderlich; es müssen die tieferen Schichten nach oben gebracht werden, bis die Masse durch und durch teigig wird. Die Zersetzung wird lebhafter, es brechen Flämmchen aus der Masse (s. o.), diese wird immer weicher, bis sie zuletzt ganz rotglühend ist und die Entwickelung brennbarer Gase nachlässt. Nun wird die Masse rasch aus dem Ofen in bereitstehende Wagen gezogen.

Ein Ofen mit cylindrischem Drehherd (Revolverofen) ist in Fig. 94 *(Muspratt)* abgebildet. Dieser Jarrowofen,

Fig. 94.



so benannt nach Jarrow, der Fabrik von *Stevenson* und *Williamson*, besteht aus einem eisernen Cylinder A, der aus zwei Gussstücken zusammengesetzt und inwendig mit feuerfesten Steinen ausgekleidet ist. Rund um seine Peripherie sind zwei schmiedeeiserne Schienen B gelegt und diese ruhen auf den eisernen Rädern C. Ein Triebwerk setzt den Cylinder in Drehung, so dass die Schienen auf den Rädern C gleiten. D ist der Feuerraum; die Flamme schlägt durch die Oeffnung E in den Cylinder, entweicht durch F, passiert durch das Pfannengewölbe G mit den Arbeitsöffnungen L und zieht endlich durch den Fuchs K in den Schornstein. Die Oeffnung B′ dient zum Füllen und Entleeren; für ersteren Zweck wird der Cylinder in die in der Figur angegebene Lage gebracht und der Deckel, welcher die Oeffnung ver-

schliesst, weggenommen. Die Mischung wird in kleinen Wagen J auf einem Schienenstrange auf die Bühne gefahren, in den Rumpf H entleert und fällt aus diesem in den Cylinder. Zum Entleeren wird der Cylinder so gestellt, dass B' unten ist; die fertige Schmelze fällt dann nach dem Oeffnen des Deckels in bereitstehende Kästen. Diese Revolveröfen sind nur für grössten Betrieb gebaut; bei einer Länge des Cylinders von 4,00 m und einem Durchmesser von 2,20 m z. B. können in einer Operation 1344 kg Sulfat verarbeitet werden. Es wird zuerst die Kreide mit einem Teil der Kohle in den Cylinder gebracht und erhitzt. Durch das explosionsartige Entweichen der Feuchtigkeit werden die Stücke so zerteilt, dass vorheriges Mahlen unnötig ist. Während dieser Periode (1—1½ St.) macht der Cylinder eine Umdrehung in 5 Minuten. Nach dieser „Verkalkung" (teilweiser Bildung von Aetzkalk) wird der Rest der Kohle mit dem Sulfat zugesetzt und zunächst in gleicher Langsamkeit gedreht, bis gegen Ende der Operation (nach 2½ St. im Ganzen), wo die Masse anfängt flüssig zu werden, alle zwei Minuten eine Drehung gemacht wird. Die Bildung von Aetzkalk ist erforderlich, damit die Masse nicht zu dicht für das Laugen ausfällt. Die Mischung der Masse erfolgt von selbst beim Drehen.

Laugen der Rohsoda. Die Rohsoda stellt eine feste graue, etwas blasige Masse dar, die noch Kohleteilchen aufweist. Sie enthält ausser Natriumcarbonat und Calciumsulfid zunächst Aetznatron (s. o.) und zwar um so mehr im Allgemeinen, je höher der Kohlezusatz war. Dann sind vorhanden: Natriumsulfat, Chlornatrium, Calciumoxyd und Carbonat, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, ferner Cyanverbindungen, letztere in um so grösserer Menge, je reicher die Kohle an Stickstoff war. Zur Orientierung über die Mengenverhältnisse folgen drei Analysen von in Jarrow erschmolzener Rohsoda (nach *Stohmann*):

	Gewöhnliche Oefen		Cylinderöfen
Na^2CO^3	44,41	38,45	43,27
NaOH	—	3,17	—
Na^2SO^4	1,54	1,54	1,06
NaCl	1,42	1,75	1,48
CaO	10,44	10,18	7,13
CaS	28,87	27,34	27,73
$CaCO^3$	3,20	—	7,52
MgO	0,10	0,51	0,19
SiO^2	0,89	1,36	1,74
Fe^2O^3	1,75	2,40	1,48
Al^2O^3	0,79	—	0,72
Sand	2,20	1,16	2,66
Kohle	5,32	5,43	5,28
Wasser	—	6,71	—
	100,93	100,00	100,26.

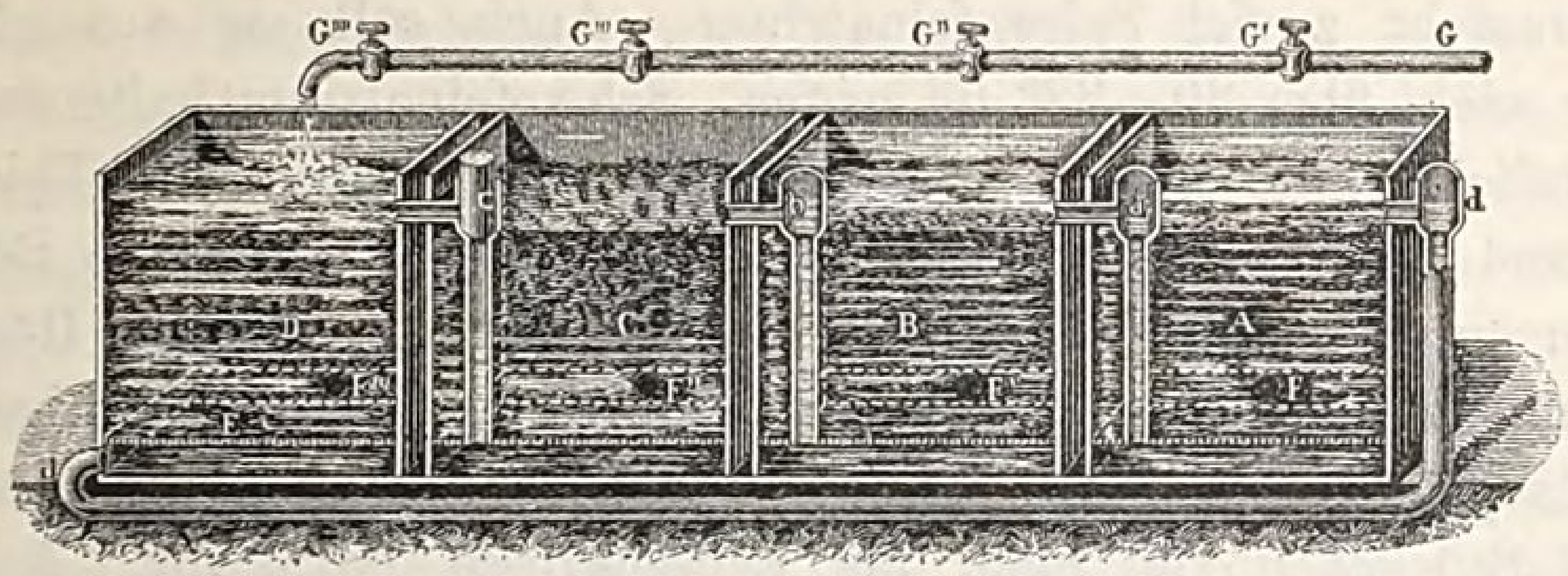
(Die angeführte „Kieselsäure“ ist als gebunden anzunehmen; „Sand“ ist besonders angeführt. Cyanverbindungen sind nicht berücksichtigt, sie sind meist in der Rohlauge bestimmt. Auch eine Anzahl anderer unwesentlicher Verbindungen, zum Teil von den Materialien, zum Teil vom Mauerwerk stammend, finden sich vor.)

Die Rohsoda zeigt an der Luft bald Veränderung, wobei Feuchtigkeit und Kohlensäuregehalt der Luft ihre Rolle spielen. Ohne die beiden letzteren wirkt Luft nur sehr wenig ein, trockene Kohlensäure ebenso wenig, aber feuchte Kohlensäure verwandelt den Kalk in kohlens. Kalk; auch auf das Schwefelcalcium wirkt sie unter Bildung von $CaCO^3$ und H^2S. Ein Teil des letzteren bildet mit CaS das lösliche $Ca(SH)^2$, was dann beim Auslaugen die Bildung von Na^2S^2 veranlasst. Bei Abwesenheit von CO^2 wirkt feuchte Luft oxydierend, es entstehen Sulfate (neben Thiosulfaten). Auch das Eisenoxyd wirkt; es entsteht zunächst $Fe(OH)^3$, dann daraus FeS, dies oxydiert sich zu Sulfaten, hieraus entsteht wieder $Fe(OH)^3$ und FeS u. s. f. Aetznatron ist in der Rohsoda nicht enthalten; es entsteht bei der Einwirkung des Wassers infolge der Umsetzung zwischen $Ca(OH)^2$ und Na^2CO^3; durch Natriumsulfid entsteht auch CaS und Na^2CO^3.

Die Rohsoda, die porös sein und Aetzkalk enthalten soll, wird zum Auslaugen nur soweit zerschlagen, dass sie sich leicht handhaben lässt; die Auslaugeflüssigkeit durchdringt dann die Masse weit besser, als wenn sie gemahlen ist. Der Kalk treibt, indem er sich löscht, die Stücke auseinander, die Soda löst sich leicht und der Rückstand hinterbleibt als grober Schlamm. Es soll nun beim Auslaugen einerseits alle Soda gelöst, andrerseits eine konzentrierte Lauge erhalten werden, da diese abgedampft werden muss. Ausserdem ist, um die chemische Beschaffenheit der Laugen nicht zu verschlechtern, möglichst schnelles Arbeiten bei nicht zu hoher Temperatur erforderlich. Diesen Anforderungen entspricht nur die systematische Auslaugung, bei der man zuerst terassenförmig über einander angeordnete Kästen mit unten befindlichem Ablaufhahn benutzte. Die Rohsoda kam in den untersten Kasten, wurde dann in den nächsthöheren geschaufelt u. s. f., während das Wasser in den höchststehenden Kasten eingelassen wurde und allmählich nach unten floss; gesättigte Lauge floss unten ab. Eine wesentliche Verbesserung brachte der *Clément-Désormes*'sche Apparat, bei dem, um das lästige Schaufeln zu vermeiden, die Rohsoda in Siebkästen in die terassenförmig angeordneten Laugekästen eingehängt und in diesen nach oben gehoben wurde. In neuerer Zeit laugt man im *Shanks*-schen Apparate, bei der die Soda am Platze bleibt, während die Lauge

zirkuliert. Ein solcher Apparat ist in Fig. 95 abgebildet. Er besteht aus einer Reihe eiserner Kästen. Hier sind vier Stück gezeichnet: A,

Fig. 95.



B, C, D; doch werden bis zu acht Stück verbunden. Sie haben einen falschen Boden E, der aus mehreren durchlöcherten eisernen Platten zusammengesetzt ist und von einem Roste getragen wird. Vom Boden eines jeden Kastens geht ein oben und unten offenes eisernes Rohr abcd bis an die Oberfläche, an dessen oberes etwas erweitertes Ende ein kurzes horizontales Rohr angesetzt ist, welches durch die beiden Scheidewände hindurch den einen Kasten mit dem andern verbindet. Das Rohr zwischen A und D ist unter der Erde durchgeführt und steigt an der Wand von A in die Höhe. Das Wasserleitungsrohr G ist mit vier Hahnen versetzt, die je über einem Kasten münden. Am Fusse der Kästen liegt ein zweites eisernes Rohr, das mit den Abflussöffnungen F F′ F″ F‴ verbunden ist. So wie die Zeichnung es darstellt, ist der Inhalt von D nahezu erschöpft, denn das Wasser läuft bei G'''' zu. C ist mit frischer Soda gefüllt und das Rohr c durch ein Kegelventil geschlossen. D bekommt das vierte Wasser, A das dritte, B das zweite, C ist gerade frisch gefüllt. In dem Masse nun, als Wasser in D zugelassen wird, fliesst schwache Lauge durch d nach A; da das Niveau dadurch in A höher wird, als in B, tritt ein entsprechender Teil von A nach B und die darin enthaltene Lauge nach C. Nun lässt man in D solange Wasser zufliessen, bis c ganz gefüllt ist und also das Niveau in allen vier Kästen gleichsteht. So bleibt der Apparat einige Stunden sich selbst überlassen, damit die Lauge in C sich sättige. Dann wird F″ geöffnet und die starke Lauge abgelassen. D ist ganz erschöpft; die darin befindliche Flüssigkeit wird durch eine kleine Pumpe, welche man in das Rohr d schiebt, nach A gebracht, dessen Lauge dadurch nach B geht, während die Lauge von B nach C fliesst, nachdem F″ wieder geschlossen. D wird entleert und mit frischer Soda gefüllt. Darauf wird d geschlossen, G′ geöffnet u. s. w.

Meist erwärmt sich die Lauge infolge der Löschung des Aetzkalkes der Rohsoda von selbst genügend, die Temperatur darf aber nicht zu hoch steigen. Die Lauge soll nicht über 60° warm abfliessen, andernfalls entsteht zuviel Schwefelnatrium. Auch soll sie aus gleichem Grunde nicht über 30—32° Bé zeigen. Schwefelnatrium haltende Lauge ist grünlich, gute Lauge hellgelb gefärbt. Oxydation zu Thiosulfat, Sulfit und Sulfat findet hauptsächlich dann statt, wenn die Rohsodabrocken aus der Lauge herausragen. Ein gut ausgelaugter Rückstand stellt eine gleichmässige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengrösse darin vor. Auch die grösseren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Sind grössere, besonders harte Stücke darin, so ist er schlecht ausgelaugt und man erleidet bedeutenden Verlust an Soda.

Verarbeitung der Lauge auf Handelsprodukte. Die so erhaltenen Rohsodalaugen enthalten ausser Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd noch NaCl, Na^2S, SO^3Na^2, $S^2O^3Na^2$, SO^4Na^2, dann Spuren von CNNa, CNSNa, $FeC^6N^6Na^4$, AlO^3Na^3, SiO^3Na^2 und Verbindungen von FeS und Na^2S. Die Zusammensetzung einer Rohsodalauge fand *Mohr* zu

Na^2CO^3, NaOH	23,60%
NaCl	0,50
Na^2S	0,13
$Na^2S^2O^3$	0,30
Na^2SO^4	0,23
	24,76%

Für den Salzrückstand aus der Lauge ermittelte *Brown* die Zusammensetzung:

Na^2CO^3	68,91%	65,51%
NaOH	14,43	16,07
NaCl	5,97	3,86
Na^2S	1,31	1,54
Na^2SO^3	2,23	2,13
$Na^2S^2O^3$	Spur	Spur
Na^2SO^4	7,02	7,81
AlO^3Na^3	1,03	0,80
SiO^3Na^2	1,02	1,23
In Säuren unlöslich	0,81	0,97
	100,73%	99,92%

Einer der unangenehmsten Bestandteile ist das Schwefeleisen, das der Soda gelbe oder rötliche Farbe erteilt. Das Eisen findet sich als Schwefeleisenschwefelnatrium FeS^2Na; dieses ist an und

für sich schwarz und schwer löslich, bleibt aber in den Laugen lange suspendiert und erteilt ihnen grüne oder braune Färbung. Ausserdem ist Eisen in Form von Ferrocyannatrium in ihnen enthalten.

In den meisten Fabriken wird die geklärte Rohlauge direkt eingedampft und dabei neben sich ausscheidendem ziemlich reinem Natriumcarbonat ($Na^2CO^3 . H^2O$; Sodasalz) noch eine sehr kaustische Mutterlauge (rote Lauge) erhalten, die neben Aetznatron namentlich auch viel Schwefelnatrium und die übrigen in geringerer Menge vorkommenden Verunreinigungen der Rohlauge enthält. Wo die rote Lauge auf Aetznatron verarbeitet werden soll, wird sie möglichst von dem ausgeschiedenen Salze getrennt und letzteres für sich allein kalziniert, was ohne Schwierigkeit vor sich geht. Wo aber nicht auf Aetznatron gearbeitet wird, muss dieses, sowie das Schwefelnatrium der Rohlauge durch Carbonisieren entfernt werden. In manchen Fabriken geschieht dies durch Zusatz von Sägespänen beim Kalzinieren, welche Kohlensäure bilden und den grössten Teil des Hydrates in Carbonat verwandeln, während das Schwefelnatrium nebst dem Sulfit und Thiosulfat grösstenteils in Sulfat übergeht. Bei dem rationelleren Carbonisieren mit Kohlensäure lässt man die Lauge in einem hohen eisernen Cylinder (Turm) von einem Siebboden aus an Ketten oder Drahtseilen herunterfliessen und von unten Kalkofenkohlensäure entgegensteigen. Das Aetznatron wird in Carbonat verwandelt, die Schwefelverbindungen teilweise gleichfalls in Carbonat übergeführt, zum andern Teile durch die miteingeführte Luft oxydiert. Dabei scheiden sich Al^2O^3, Fe^2O^3 und SiO^2 grossenteils aus. Ferrocyannatrium kann durch Erhitzen der konzentrierten Lauge in einem Dampfkessel oder in eisernen Spiralröhren auf 150—180° zerstört werden; dieses kostspielige Verfahren kann umgangen werden dadurch, dass man die Bildung des Ferrocyannatriums schon bei der Schmelzung durch das Verfahren von *Pechiney* (Zusatz von Sulfat im Endstadium) möglichst ausschliesst.

Die Lauge wird durch Eindampfen konzentriert, entweder direkt bis zur Trockene, um dann durch Kalzinieren in das Handelsprodukt umgewandelt zu werden, oder so dass man ihre festen Bestandteile in mehrere Partien von ungleicher Qualität teilt. Im ersteren Falle bedient man sich gewöhnlich der Pfannen mit Oberfeuer, im zweiten der mit Unterfeuer, also der oberschlächtigen, resp. unterschlächtigen Verdampfung. Die Pfannen mit Oberfeuer sind gewöhnlich an die Sodaöfen angebaut und werden durch deren Abhitze geheizt. Die Pfannen werden gefüllt und öfters nachgefüllt; das Salz

scheidet sich meist auf der dem Sodaofen zugekehrten Seite aus und wird von Zeit zu Zeit nach der andern Seite geschafft, auch werden die Salzkrusten an der Oberfläche hinuntergestossen. Reicht das sich ausscheidende Salz bis oben und ist der ganze Inhalt der Pfanne in einen mörtelartigen dicken Brei verwandelt, so trennt man das ausgeschiedene Sodasalz ($Na^2CO^3 . H^2O$) von der Mutterlauge (Rotlauge), sogenannt von ihrer durch Schwefeleisen und organische Substanzen veranlassten Färbung. Eine andere Art des Arbeitens ist das Soggen oder Fischen, bei der das aus der siedenden Flüssigkeit sich ausscheidende Sodasalz ausgeschöpft („ausgesoggt") wird. Während des Verdampfens und Soggens fliesst neue Lauge zu, bis das ausgesoggte Salz zu unrein wird. — Die Verdampfung in Pfannen mit Unterfeuer hat den Nachteil, dass die Pfannen durch Anbrennen des ausgeschiedenen Salzes leiden und die Wärme schlechter ausgenutzt wird; es werden aber die Laugen weniger verunreinigt und man kann die einzelnen Produkte, die fortwährend gesoggt werden müssen, besser trennen. Gut bewährt haben sich die *Thelen*'schen Pfannen, bei denen das Ansetzen von Salz am Boden durch Anbringung beweglicher Schaufeln vermieden wird. Durch die an einer horizontalen, sich drehenden Welle befestigten Schaufeln oder Messer, die am Boden schleifend die Soda am Festbrennen hindern, wird diese zugleich nach einem Ende der Pfanne hingeschoben, wo sie durch eine Schaufel in einen Siebkasten geworfen wird. Die Pfanne wird mittelst Gasfeuerung von den Seiten aus geheizt.

Das Sodasalz wird nach möglichster Entfernung der Mutterlauge auf dem Boden eines Flammofens (Kalzinierofens) unter Umrühren getrocknet und kalziniert, um ein völlig weisses Produkt, die kalzinierte Soda, zu erhalten. — Die Krystallsoda ($Na^2CO^3 . 10H^2O$) wird durch Lösen von kalzinierter Soda in Wasser oder reiner Lauge erhalten. Sie ist meist die reinste Sorte; doch ist ihr hoher Wassergehalt (63%) dem Transporte hinderlich. Der Gehalt an Soda wird in Deutschland in Prozenten an CO^3Na^2, in England in Prozenten an Na^2O angegeben. Eine Soda von 100 % Na^2CO^3 wird in England als 58½ prozentig bezeichnet.

Aetznatron, Bicarbonat. Aetznatron (NaOH), jetzt in grosser Menge hergestellt, findet hauptsächlich in der Seifensiederei und Papierfabrikation (Herstellung von Holz- und Strohstoff) Verwendung, dann in Farbenfabrikation (zum Verschmelzen der Sulfosäuren auf Phenole), in der Oxalsäurefabrikation etc. Dargestellt wird es entweder als „weisse kaustische Soda" aus Rohlaugen mit Kalk

oder als „gelbliche kaustische Soda“ direkt aus Rohlaugen, meist aus den „roten Laugen“ (Mutterlaugen des Sodasalzes). Die Darstellung bietet Schwierigkeiten, weil Aetznatron nicht krystallisiert und deshalb zur Entfernung der Verunreinigungen geschmolzen werden muss. Ein Teil derselben, Carbonat und Sulfat, krystallisiert zwar aus den konzentrierten Laugen aus, die andern müssen aber zerstört werden, wie gezeigt werden soll.

Zur Darstellung der weissen kaustischen Soda wird die nicht carbonisierte Rohsodalauge verdünnt (auf 11—13° Bé; 1,080 bis 1,100 spez. Gew.); konzentriertere Laugen lassen sich nicht vollständig kaustifizieren. Nun wird sie in grossen Eisenkesseln mit Aetzkalk versetzt, wodurch das Carbonat in Hydroxyd übergeführt wird (unter Bildung von $CaCO^3$):

$$Na^2CO^3 + Ca(OH)^2 = CaCO^3 + 2NaOH.$$

Die Eisenkessel sind mit einer Speiseröhre für Rohlauge, mit einer Wasserzuleitung, einer Dampfleitung und einem Ablasshahn versehen. Das Umrühren wird in verschiedener Weise besorgt. Der Kalk wird z. B. in einen an der Längsseite des Kessels angebrachten, aus Eisenstäben bestehenden Käfig gebracht, in welchem er sich löscht und unter Hinterlassung von Steinen etc. als Kalkmilch in die Lauge gelangt. Die Dampfröhren münden an verschiedenen Stellen direkt über dem Boden aus und der Dampfstrom bewirkt Bewegung der Flüssigkeit. Für grössere Betriebe ordnet man mechanische Rührwerke an oder *Körting*'sche Luftinjektoren, deren Luftstrom gleichzeitig oxydierend auf Schwefelnatrium und Schwefeleisenschwefelnatrium einwirkt und so die vorgängige Behandlung mit Luft (analog der Carbonisierung) erspart. Nach der Klärung wird die Lauge abgezogen und der Schlamm nach Zusatz von Wasser aufs Filter gebracht. Der Schlamm wird an Stelle von Kalkstein bei Mischung des Sodasatzes verwendet.

(Hier sei eingeschaltet, dass schon bei der Zusammenstellung des Satzes der Rohsoda auf das zu fabrizierende Aetznatron Rücksicht genommen wird durch Erhöhung des Anteiles an Kohle.)

Die Aenderungen, die in der Lauge beim Kaustifizieren vor sich gehen, zeigen die folgenden Analysen einer verdünnten Rohlauge vor dem Kaustifizieren (A) und derselben Lauge nach dieser Operation (B); die Rührarbeit war durch Einblasen von Luft verrichtet worden (*Davis*):

	A.	B.
Schwefeleisen	Spuren	—
Eisenoxyd	—	Spuren
Natriumsulfid	1,068	—
— sulfit	0,151	0,264
— thiosulfat	1,137	1,864
— sulfat	5,423	5,006
— chlorid	8,576	7,995
— silicat	0,852	0,176
— aluminat	2,490	1,438
— carbonat	53,167	2,954
— hydroxyd	44,280	74,000
— ferrocyanid	0,093	0,086
— sulfocyanid	0,054	0,050
— phosphat	Spuren	Spuren
Unlösliches	0,849	—
Gesamte feste Stoffe pro Liter	118,140	93,833
Volumgewicht bei 13°	1,100	1,090.

Es wurde durch das Einblasen der Luft Na^2S fast vollständig oxydiert und zwar hauptsächlich zu Thiosulfat

$$2Na^2S + O^4 + H^2O = Na^2S^2O^3 + 2NaOH;$$

bei längerem Einblasen wäre wohl schliesslich das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert worden. Beim Kaustifizieren wird die meiste Kieselsäure und auch ein Teil der Thonerde (als Calciumaluminat) gefällt.

Das Eindampfen der verdünnten Lauge erfolgt in eisernen, meist terassenförmig angeordneten Pfannen, in denen die Lauge nach Konzentration auf ein bestimmtes spez. Gewicht durch den natürlichen Fall von der einen zur andern gelangt. Zeigt das Aräometer dann 1,35—1,36 (= 37—38° Bé) und das Thermometer in der siedenden Flüssigkeit 138°, so stellt man die Feuerung ab und lässt den Pfanneninhalt einige Zeit stehen, um sich zu klären und Salze abzusetzen. Nach dem Absitzen wird die klare Lauge in Klärgefässe abgezogen, das Salz aber auf Salzfilter mit Siebboden gebracht, aus denen es nach dem Abtropfen zu den Sodaöfen zurückgelangt. Oder es werden die Salze schon während des Konzentrierens ausgesoggt (ausgefischt). Auch wird während der Konzentration, etwa wenn das spezif. Gewicht 1,30 erreicht ist, etwas Natronsalpeter zugesetzt zur Oxydation des Schwefelnatriums. Nach *Pauli* wird zwischen 138°—143° Siedepunkt der Lauge hiebei neben Sulfat Nitrit gebildet, bei 155° entsteht Ammoniak, über 155° Stickstoff:

$$Na^2S + 4NaNO^3 = Na^2SO^4 + 4NaNO^2$$
$$Na^2S + NaNO^3 + 2H^2O = Na^2SO^4 + NaOH + NH^3$$
$$5Na^2S + 8NaNO^3 + 4H^2O = 5Na^2SO^4 + 8NaOH + 8N.$$

Die kaustische Lauge kommt zum Schmelzen („Fertig-

m a c h e n “) schliesslich in gusseiserne Kessel. Diese werden mit geklärter Lauge (Sdp. 138°) gefüllt und die Lauge wird im Sieden erhalten, bis sie den Sdp. 160° zeigt. Von 143—160° bildet sich ein zuweilen rot bis schwarz gefärbter eisenoxydhaltiger Schaum, der entfernt wird. Ist die Temperatur auf 180° gestiegen, so hat die Lauge 53% Na^2O (= cca 70% NaOH) und erstarrt beim Erkalten völlig. Von jetzt an zeigt sie Neigung zum Uebersteigen, selbst zu explosionsartigem Aufwallen; ist die Temperatur des Kessels auf 205° gestiegen, so hört das Kochen fast ganz auf und entweicht nur noch wenig Dampf. Bei 238° etwa enthält die Masse 60% Na^2O (= 77,5 NaOH), bei 243° 61 Na^2O (=78,7 NaOH) und bei 260° etwa 64 Na^2O (=82,6 NaOH). Der Inhalt des Kessels zeigt nun fast keine Bewegung mehr und die Temperatur steigt rasch über den Bereich des Quecksilberthermometers. Hier findet nun Graphitbildung statt, der sich als glänzender Schaum auf der Oberfläche sammelt, entstanden durch Zerstörung der Cyanverbindungen. Es wird der Deckel auf den Kessel gelegt, möglichst stark gefeuert, wobei ein Teil des Graphits wieder verbrennt, und nun zur Oxydation des Natriumsulfides und seiner niederen Oxydationsstufen Natronsalpeter in kleinen Portionen eingetragen oder Luft eingeblasen. Ist die Oxydation beendet, so lässt man abklären und füllt den Inhalt in eiserne Trommeln, wo er erstarrt. Das so erhaltene Aetznatron zeigt nach *Davis* folgende Zusammensetzung:

	60grädig		70grädig	
Hydrat	72,774	75,246	83,840	89,600
Carbonat	1,419	2,536	4,686	2,481
Chlorid	18,000	17,400	6,522	3,919
Sulfat	6,462	4,398	4,526	3,419
Sulfid	0,063	0,027	0,025	0,025
Silicat	0,304	0,297	0,463	0,304
Aluminat	Spur	Spur	Spur	Spur
	99,822	99,904	100,062	99,748.

Aus den Rotlaugen, seltener aus den Rohlaugen wird die sog. g e l b e k a u s t i s c h e S o d a (Cream caustic) hergestellt. Die geklärten Laugen werden konzentriert und dabei die sich abscheidenden Salze ausgefischt. Bei 121° lässt man abkühlen und fischt gut aus. Dann erhitzt man nach Zusatz von Natronsalpeter bis zu 132°, setzt noch etwas Salpeter zu, lässt abkühlen und klären. (Hat man die Lauge vorher mit Kalk kaustifiziert, so gibt sie nicht so viele Salze.) Die geklärte Flüssigkeit wird schliesslich im Schmelzkessel fertig gemacht; es wird auf 60% Na^2O konzentriert. Da es nicht zum feurigen Fluss kommt, enthält die Ware noch Wasser. — Auch aus den roten Laugen wird zuweilen weisses Aetznatron dargestellt.

Das Aetznatron wird in England nach Prozenten Na^2O, in Deutschland nach Prozenten Na^2CO^3 gehandelt! 100% $NaOH = 77,5\%$ Na^2O $= 132,5\%$ CO^3Na^2.

Natriumbicarbonat, $NaHCO^3$, das ausser seiner Anwendung zu medizinischen Zwecken zu „Backpulver" Verwendung findet, wird hergestellt durch Einwirkung von Kohlensäure auf Krystallsoda. Mehrere untereinander verbundene Kammern werden mit grossen Stücken Krystallsoda angefüllt; durch Holzbänke ist ein Raum von 30 cm Höhe unter der ganzen Lage ausgespart, in welchen die Kohlensäure eintritt und sich verbreiten kann, wo auch die abfliessende Lauge sich sammelt; der Abzug für das Gas ist an der Decke. Die Kohlensäure ist Gährungskohlensäure, natürliche oder künstlich entwickelte Kohlensäure. Beim Einleiten derselben wird viel Wasser frei:

$$Na^2CO^3 . 10H^2O = 2NaHCO^3 + 9H^2O;$$

dieses bleibt mit Salzen gesättigt und löst namentlich auch die geringen Mengen Chlornatrium und Natriumsulfat, die in der Krystallsoda sich finden; die Lösung fliesst kontinuierlich ab. Die Krystallsoda wird ohne Formänderung (als Pseudomorphose) in Bicarbonat verwandelt; dies Bicarbonat wird bei 40—45° getrocknet und gemahlen. Beim Ammoniaksodaprozess wird das Bicarbonat als erstes Produkt erhalten, ist aber meist ammoniakhaltig.

Regeneration des Schwefels der Sodarückstände. Einleitung. Der beim Auslaugen der Rohsoda hinterbleibende Rückstand (Sodarückstand, Sodaäscher) bildet eine Quelle ernster Unannehmlichkeiten für den Fabrikanten und für die Umgebung der Fabrik. Seine Beseitigung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, an der Lösung des Problems der Nutzbarmachung des darin enthaltenen Schwefels wird seit Jahren gearbeitet, ohne dass diese Frage definitiv gelöst, beziehungsweise die Schwefelregeneration überall durchgeführt wäre. Wahrscheinlich wird die Frage bestehen, so lange *Leblanc*soda fabriziert wird, und erst mit dem Erlöschen dieser Fabrikation zur Ruhe kommen.

Das Aussehen des Sodarückstandes ist bereits oben (pag. 442) besprochen; seine Zusammensetzung sei durch eine von *Lunge* ausgeführte Analyse einer richtig entnommenen, frischen Probe veranschaulicht, wonach diese enthielt:

Natriumcarbonat . . .	3,95%
Calciumsulfid	39,42
Kalkhydrat	9,95
Calciumcarbonat . . .	22,64
— silicat	3,19
— sulfat	Spur
Magnesiumsilicat . . .	Spur
Schwefeleisen	3,07
Thonerde	0,76
Kohle	2,36
Sand	13,72
	99,96.

(Die Resultate sind auf Trockensubstanz berechnet; frisch betrug die Feuchtigkeit 31,50%).

„Der feuchte Rückstand verändert sich rasch an der Luft unter dem Einflusse des Sauerstoffs und der Kohlensäure. „Bei grösseren Mengen steigert sich die Hitze in einem losen Haufen des Rückstandes schon nach einigen Tagen so sehr, dass er ins Glühen kommt; da inzwischen schon Schwefel ausgeschieden worden ist, so verbrennt dieser dabei und man gewahrt den Geruch nach schwefliger Säure. Daneben tritt, infolge der Einwirkung der Luftkohlensäure auf das löslich gewordene Schwefelcalcium, weit mehr aber derjenigen der schwefligen Säure und Schwefelsäure, eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf. Schon früher (vgl. pag. 440) ist es auseinandergesetzt worden, wie die Oxydationsvorgänge aufzufassen sind, und welche Rolle dabei namentlich auch das stets vorhandene Eisenoxyd spielt. Es entsteht aus dem unlöslichen Schwefelcalcium das lösliche Calciumsulfhydrat, Calciumpolysulfide, Calciumthiosulfat, sowie auch die entsprechenden Natriumverbindungen, daneben auch unlösliches Calciumsulfit und Gips. Letzterer setzt sich mit vorhandenem Natriumcarbonat zu Natriumsulfat (das man öfters efflorescierend findet) und Calciumcarbonat um. Die oxydierbaren Schwefelverbindungen des Calciums und Natriums oxydieren sich dann weiter, das Thiosulfat unter Ausscheidung von Schwefel, welcher sich teils in Krystallen als solcher, wie in Solfataren, ausscheidet, teils neues CaS durch Bildung von Polysulfureten in Lösung bringt. *Kuhlmann* fand in sich oxydierenden Haufen von Sodaäscher schön goldgelbe Krystalle von $CaSO^3 + 2CaS + 6H^2O$.

Am Ende der Zersetzung sollte nur vorhanden sein: Gips, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Aluminium- und Kalksilicate, Eisenoxyd, Kohle und andere indifferente und völlig unschädliche Stoffe. Aber es dauert in der That viele Jahre lang, ehe bei grösseren Haufen die Oxydation wirklich beendet ist. Selbst nach 30—40 Jahren findet man

noch unoxydierten Schwefel im Innern solcher Haufen vor, welcher dann noch gelbe Laugen (s. u.) geben kann". *(Lunge.)*

Die Rückstände einfach auf Halden zu stürzen, ist sonach unzulässig, da die Umgebung verpestet und durch einsickerndes Regenwasser sehr schädliche „gelbe Laugen" (durch Auslaugung der löslichen Schwefelverbindungen entstanden) ausgewaschen würden. Man hat deshalb die Sodarückstände auf Halden festgestampft und durch fortwährendes Zuschlagen etwa entstehender Risse vor Oxydation und Auslaugung zu schützen gesucht. Doch kommen solche Halden zuweilen ins Brennen; die Oxydation geht im Innern, wenn auch unbemerkt, doch vor sich und wird so heftig, dass das Innere ins Glühen gerät und das Feuer kaum mehr zu löschen ist. Die Halden nehmen bedeutenden Raum ein; es entfallen auf eine Tonne fabrizierter Soda zwei Tonnen feuchter oder $1^1/_2$ Tonnen trockener Rückstände, so dass ganze Berge sich auftürmen, bei Widness lagern z. B. über 8 Mill. Tonnen alte Rückstände und täglich kommen etwa 1000 Tonnen frisch hinzu! Die Gefährlichkeit und Schädlichkeit ergibt sich aus dem Gesagten wohl ohne weiteres. Ist schon die Belästigung durch den Gestank der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs unerträglich, so sind die bei der Auslaugung durch Regen entstehenden „gelben Laugen" besonders zu fürchten.

Zur Unschädlichmachung dieser aus alten Haufen ausfliessenden gelben Laugen benutzte *Lunge* den aus Eisenhydroxyd mit etwas Mangansuperoxyd und Calciumcarbonat bestehenden Klärschlamm der neutralisierten Manganlauge von der *Weldon*'schen Braunsteinregeneration, wodurch sie infolge der Wirkung des Eisenhydroxydes auf die Sulfide entschwefelt wurden. Die klare Flüssigkeit konnte abgelassen werden; der Rückstand wurde nach Verweilen an der Luft wieder zur Entschwefelung brauchbar u. s. f. (vgl. pag. 440).

Die neuen Rückstände fährt man wohl ins Meer hinaus, wo dies eben möglich; im Binnenlande müssen sie anderweit unschädlich gemacht werden, und da suchte man nun schon seit lange den Schwefel derselben wieder zu gewinnen, sei es als solchen, sei es als Schwefelwasserstoff, der dann durch Verbrennen in schweflige Säure übergeführt und für die Bleikammer nutzbar gemacht werden kann. Es enthalten die Rückstände theoretisch den ganzen in die Industrie bei Erzeugung der schwefligen Säure eingeführten Schwefel! England könnte aus den Sodaäschern jährlich 140 000 Tonnen Schwefel gewinnen; gegenwärtig gewinnt es etwa 40 000 Tonnen.

Der Erste, welcher den Schwefel in der Form von Schwefel-

wasserstoff wieder gewinnen und zur Produktion von Schwefelsäure zu verwerten suchte, war *Gossage* (1837). Er wollte den Rückstand mit Salzsäure oder Kohlensäure zersetzen; das bei Anwendung von Kohlensäure, die er an Stelle der überhaupt nicht in genügender Menge zu beschaffenden Salzsäure eigentlich allein zu verwenden beabsichtigte, entstehende Calciumcarbonat sollte in den Betrieb zurückwandern. Dieser an und für sich rationelle Prozess, der im neuesten *Chance*'schen Verfahren wieder aufzuleben scheint, war zur damaligen Zeit nicht durchzuführen, die produzierte Schwefelsäure deckte nicht die Kosten.

Es kamen nun Vorschläge zur Regeneration des Schwefels, basierend auf der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure:

$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 3S.$$

Da ist zunächst hinderlich gewesen, dass der Schwefel sich zu fein verteilt ausscheidet und dass, wie *Wackenroder* nachgewiesen, gleichzeitig Pentathionsäure gebildet wird:

$$5H^2S + 5SO^2 = S^5O^6H^2 + 4H^2O + 5S.$$

Erst 1878 gelang *Schaffner* und *Helbig* der Nachweis, dass sämtlicher Schwefel, der in 2 Mol. H^2S und 1 Mol. SO^2 enthalten ist, in Form einer krümlichen, leicht filtrierbaren Masse erhalten werden kann, wenn man die Gase nicht in reinem Wasser, sondern in Salzlösungen, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. zusammenbringt. Es wird in diesen Salzlösungen der Schwefel direkt gefällt und werden so auf der Anwesenheit fein verteilten Schwefels beruhende sekundäre Reaktionen vermieden, welche die Bildung von Pentathionsäure (nach *Spring* Tetrathionsäure?) bedingen. — In allen Fällen muss durch passende Oxydation der Rückstände ein solches Gemisch von Sulfiden und Thiosulfaten erzeugt werden, dass bei der Zersetzung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in obigem Verhältnisse (2 : 1) entstehen; durch die Säure werden die Polysulfide und Thiosulfate dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung des betreffenden Gases zerlegt:

$$CaS^x + 2HCl = CaCl^2 + S^{x-1} + H^2S$$
$$CaS^2O^3 + 2HCl = CaCl^2 + S + SO^2 + H^2O.$$

Regenerationsverfahren. Indem wir nun kurz die wirklich ausgeführten Regenerationsverfahren der Reihe nach durchsprechen, beginnen wir mit dem von *Schaffner* (1861) eingeführten Verfahren. Die Rückstände werden in Haufen der Oxydation überlassen; diese Haufen

erwärmen sich und es bilden sich zunächst Polysulfide und dann bei weiterer Oxydation Thiosulfate:

$$2CaS + 2H^2O = Ca(SH)^2 + Ca(OH)^2.$$
$$Ca(SH)^2 + O = CaS^2 + H^2O.$$
$$CaS^2 + O^3 = CaS^2O^3 \text{ oder}$$
$$Ca(SH)^2 + O^4 = CaS^2O^3 + H^2O.$$

Wie lange der Haufen liegen muss, entscheidet die Farbe; nach einigen Wochen hat derselbe im Innern gelbgrüne Farbe und wird gelaugt. Die Rückstände werden wieder der Einwirkung der Luft überlassen oder künstlich durch Durchsaugen von Luft (Kamingasen) oxydiert, wieder gelaugt und dies öfter wiederholt, wobei sich neben Polysulfiden immer mehr Thiosulfate bilden. Die Laugen werden gemischt und dann in zwei kommunizierenden geschlossenen Gefässen aus Gusseisen oder Stein mit Salzsäure behandelt. Es entsteht zunächst in dem ersten Gefässe, in das die Salzsäure einfliesst, durch Zersetzung der Polysulfide neben Schwefel Schwefelwasserstoff:

$$CaS^x + 2HCl = CaCl^2 + S^{x-1} + H^2S.$$

Ist aber das Polysulfid zersetzt, so bildet sich bei der nun folgenden Umsetzung der Thiosulfate mit der Salzsäure neben Schwefel nach der Gleichung

$$CaS^2O^3 + 2HCl = CaCl^2 + S + SO^2 + H^2O$$

schweflige Säure, die in den zweiten Kessel tritt, dort auf die Polysulfide einwirkt und neben Schwefel wieder Thiosulfat bildet

$$2CaS^x + 3SO^2 = 2Ca^2S^2O^3 + S^{2x-1}.$$

Der erste Kessel, der neben Chlorcalcium nur noch Schwefel enthält, wird entleert und neu beschickt; nun gibt man in den zweiten Kessel Salzsäure, die nun hier, da alles Polysulfid in Thiosulfat übergeführt ist, keinen Schwefelwasserstoff, sondern nur schweflige Säure unter Schwefelabscheidung entwickelt. Diese schweflige Säure geht in den frisch gefüllten ersten Kessel u. s. f. Man erhält so, ohne weitere Gasentwickelung neben Chlorcalcium nur dichten feinkörnigen Schwefel, der sich rasch absetzt und gut filtrieren lässt. Die schweflige Säure wird immer nach der Fällung durch Dampf abgetrieben; die Fällung mit Salzsäure erfolgt in der Kälte.

Bei dem ungefähr zur gleichen Zeit von *Mond* eingeführten, zuerst auf Veranlassung *Guckelberger's* versuchten Verfahren werden die Sodarückstände in den Laugekästen durch Einblasen von Luft oxydiert, wobei sie sich bedeutend erhitzen, Wasserdampf entwickeln und an der Oberfläche weissglänzende Flecken zeigen. Ist die Oxydation genügend vorgeschritten, was man an obigen Erscheinungen erkennt, so

beginnt das Laugen. Diese Operationen (Oxydation und Laugung) werden 3—4mal wiederholt. Die gewonnenen Laugen werden in einem geschlossenen hölzernen, mit Rührwerk versehenen Gefässe zersetzt, indem man abwechselnd Salzsäure und Lauge eintreten lässt. Die Zersetzung erfolgt ohne Gasentwickelung, wenn sich Thiosulfate und Polysulfide in den Laugen im richtigen Verhältnisse vorfinden (1 : 2); es entsteht dann nur Schwefel neben Chlorcalcium:

$$CaS^2O^3 + 2CaS^x + 6HCl = 3CaCl^2 + 3H^2O + S^{2x+2}.$$

Die Temperatur soll nur zwischen 40 und 60° schwanken; eine gewisse Wärme begünstigt die Abscheidung des Schwefels, zu hohe Temperatur befördert die Bildung von Gips. — Es scheinen dann die von *Mond* und *Stahlschmidt* betonten Reaktionen in den Vordergrund zu treten, bei denen trithionsaures Calcium entsteht:

$$5CaS^2O^3 + 6HCl = 3CaCl^2 + 3H^2O + 2CaS^3O^6 + 4S,$$

das beim Kochen in Calciumsulfat, Schwefel und schweflige Säure zerfalle:

$$CaS^3O^6 = CaSO^4 + S + SO^2,$$

welch letztere ihrerseits wieder neue Mengen von Thiosulfat in Trithionat verwandele:

$$2CaS^2O^3 + 3SO^2 = 2CaS^3O^6 + S \text{ u. s. f.}$$

P. W. Hofmann veröffentlichte (1866) ein unter Beihilfe von *Buquet* und *E. Kopp* ausgearbeitetes Verfahren, bei der er die (jetzt zur Regeneration des Braunsteins gebrauchten) sauren Manganlaugen verwendete, d. h. die Regeneration des Braunsteins mit der des Schwefels verknüpfte. Die Sodarückstände wurden unter Zusatz von etwas Schwefeleisen (zur Beschleunigung der Oxydation, vgl. pag. 440) in Haufen oxydiert und dann gelaugt, wobei zuerst eaux jaunes sulfurées (vorwiegend Polysulfide enthaltend), dann eaux jaunes oxydées (mit vorwiegenden Thiosulfaten) erhalten wurden. Diese Laugen wurden gemischt und mit Manganlauge (Salzsäure, Eisenchlorid und Manganchlorür) versetzt. Es schied sich Schwefel ab, wobei im Anfange Schwefelwasserstoff entwickelt wurde; die Flüssigkeit enthielt dann neutrale Manganlauge (Manganchlorür mit Eisenchlorür und Chlorcalcium). Aus der neutralen Manganlauge wurde durch Zusatz von Sodarückstand zunächst das Eisen als Sulfür gefällt (Verwendung s. o.), dann durch weiteren Zusatz von eaux jaunes sulfurées das Mangan als Sulfür (mit Schwefel). Dieser Niederschlag wurde vor der Bleikammer geröstet, das hiebei entstehende Schwefligsäuregas in die Kammer eingeführt, der aus Manganoxyduloxyd und Mangansulfat bestehende Rückstand aber auf Manganoxyde zur Chlorfabrikation verarbeitet.

Dies geschah entweder durch Mischen mit Natriumnitrat und Calcination, wobei neben Manganoxyden Oxyde des Stickstoffs (für die Bleikammer) erhalten wurden, oder durch Laugen mit Wasser. In letzterem Fall blieb Oxyduloxyd (für Glasfabriken) ungelöst; die Lösung wurde eingedampft und mit Natriumnitrat im Schwefelverbrennungsofen erhitzt: es entwichen gasförmige Oxyde des Stickstoffs (s. o.) und blieb ein Gemenge von Natriumsulfat und Manganoxyden (mit cca 55% MnO^2) zurück, das durch Auslaugen getrennt wurde. — Der, wie oben angegeben, entweichende Schwefelwasserstoff wurde zur Fabrikation von Thiosulfat benutzt.

Nun folgte (1878) das *Schaffner-Helbig*'sche Verfahren zur Verarbeitung der Sodarückstände unter gleichzeitiger Regeneration des Calciumcarbonates. Dies Verfahren beruht hauptsächlich auf der früher in der Technik nicht benutzten und zuerst von ihnen erkannten Anwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums, wobei nach

$$CaS + MgCl^2 + H^2O = CaCl^2 + MgO + H^2S$$

Chlorcalcium und Magnesia neben Schwefelwasserstoff entstehen, während das Calciumcarbonat von Chlormagnesium nicht zersetzt wird; dann auf der Wiedergewinnung des Chlormagnesiums, indem der Rückstand von der Einwirkung der Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium, nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus Magnesia, Chlorcalcium und den übrigen Bestandteilen des Sodarückstandes bestehend, der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch Calicumcarbonat und Chlormagnesium entstehen:

$$MgO + CaCl^2 + CO^2 = MgCl^2 + CaCO^3.$$

Dieselben Reaktionen treten ein, wenn man nur einen Teil der erforderlichen Chlormagnesiummenge anwendet, aber gleichzeitig oder abwechselnd Salzsäure mit einfliessen lässt, wodurch die ausgeschiedene Magnesia sofort wieder gelöst wird und von Neuem in Wirkung tritt. (Man lässt dann vor der weiteren Verarbeitung des ausgekochten Schlammes denselben sich absetzen und zieht einen Teil der klaren Chlorcalciumlauge ab, erhält aber auch nur soviel Calciumcarbonat wieder, als dem verwendeten Chlormagnesium entspricht.)

Der bei der Einwirkung des Chlormagnesiums erhaltene Schwefelwasserstoff wird durch schweflige Säure in Schwefel übergeführt:

$$2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O,$$

was bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumchlorid glatt erfolgt (S. 451).

Als neuestes und bis jetzt rationellstes Verfahren wäre schliesslich

zu besprechen das *Chance-Claus*'sche Verfahren, das seit 1888 in vielen Fabriken durchgeführt wird, dessen allgemeine Einführung aber in Folge der Beunruhigung der Sodaindustrie über ihre zukünftige Lage — nach Durchbildung der electrolytischen Verfahren — sich verzögert.

Chance knüpft an die *Gossage*'schen Versuche an, hat aber dessen Austreibung des Schwefelwassertoffs aus den Sodarückständen durch Kohlensäure ökonomisch richtig gestaltet und so unter Verwendung von Kalkofenkohlensäure (30% CO^2 neben Stickstoff) den Schwefelwasserstoff in technich verwertbarer Konzentration (cca 32%) erhalten.

Die Sodarückstände werden mit Wasser zu dünnem Brei angerührt und in 7 eiserne Zylinder gefüllt, dann wird Kohlensäure eingeblasen. Im ersten Zylinder führt die Kohlensäure den Aetzkalk in Carbonat, dann das Calciumsulfid in Calciumsulfhydrat über:

$$2CaS + CO^2 + H^2O = Ca(SH)^2 + CaCO^3.$$

Zunächst wird Schwefelwasserstoff nicht in Freiheit gesetzt, erst ein Ueberschuss von Kohlensäure bewirkt dies durch Zersetzung des Sulfhydrates:

$$Ca(SH)^2 + CO^2 + H^2O = 2H^2S + CaCO^3.$$

Der so gewonnene Schwefelwasserstoff wird in den folgenden Zylindern zu $Ca(SH)^2$ gebunden; der beigemengte Stickstoff der Kalkofenkohlensäure entweicht und wird auf diese Weise beseitigt. Entweicht schliesslich Schwefelwasserstoff, so wird er in einem Gasometer gesammelt. Durch passendes Umschalten und successive Zersetzung des Inhalts sämtlicher Zylinder wird so das ganze Schwefelcalcium der Rückstände zerlegt und in Folge der systematischen Umsetzung ein Gas von nahezu konstantem Schwefelwasserstoffgehalt (cca 32% H^2S) erhalten, das angezündet glatt zu schwefliger Säure verbrennt

$$H^2S + O^3 = SO^2 + H^2O;$$

diese kann in die Bleikammer geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Statt den Schwefelwasserstoff durch Verbrennung vollständig zu schwefliger Säure zu oxydieren, stellt man vorteilhafter nun nach dem *Claus*'schen Verfahren durch unvollständige Verbrennung Schwefel dar:

$$H^2S + O = S + H^2O.$$

Zu diesem Behufe leitet man das mit der eben erforderlichen Luftmenge gemischte Gas in einen *Claus*'schen Ofen, auf dessen Rost eine Schicht Eisenoxyd ruht. Bei Dunkelrotglut bewirkt dieses die Verbrennung zu Schwefel, der in Kammern verdichtet wird; das Eisen-

oxyd erhält in Folge der Reactionswärme seine Temperatur. — Es lassen sich so cca 90% des Schwefels der Rückstände wiedergewinnen. Die Wirkung des Eisenoxyds bei der Verbrennung von H^2S zu S dürfte sich aus folgender Gleichung ergeben:

$$Fe^2O^3 + 3H^2S = 2FeS + S + 3H^2O$$

$$2FeS + O^3 = Fe^2O^3 + S^2$$

und dürfte dieser Vorgang der Oxydation des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgase (im Gasreiniger) analog sein.

Natriumthiosulfat. Wie wir gesehen haben, entsteht bei genügender Oxydation der Sodarückstände an der Luft Calciumthiosulfat. Lässt man deshalb die Schwefellaugen sich genügend an CaS^2O^3 anreichern, so kann man daraus durch Umsetzung mit Glaubersalz und Eindampfen der vom Gyps abfiltrierten Lösung Natriumthiosulfat krystallinisch als $Na^2S^2O^3 . 5H^2O$ erhalten. (Der Gewinnung aus Sodarückständen gegenüber sind die übrigen Darstellungsarten ohne Bedeutung.)

Das Natriumthiosulfat (z. T. auch das Calciumsalz) findet Anwendung in der Metallurgie bei der Silberextraktion, dann in der Papier- und Cellulosefabrikation, sowie in der Bleicherei als Antichlor, in der Photographie zum Fixieren, als Reagens in Laboratorien u. s. w.

Ammoniaksodafabrikation. Allgemeines. Auf viel kürzerem Wege, als beim *Leblanc*prozesse, wird bei der Ammoniaksodafabrikation, beim *Solvay*prozesse, die Ueberführung des Kochsalzes in Soda, bezw. Natriumbicarbonat bewirkt. Chlornatrium wird durch Ammoniumbicarbonat zu Chlorammonium und Natriumbicarbonat umgesetzt:

$$NaCl + NH^4HCO^3 = NH^4Cl + NaHCO^3.$$

Dieses Natriumbicarbonat ist in Wasser und besonders in Salmiaklösungen sehr schwer löslich und scheidet sich ab; durch Erhitzen wird es in Natriummonocarbonat (Soda), Kohlensäure und Wasser gespalten:

$$2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Die Kohlensäure wird, neben Kalkofenkohlensäure, bei der Erzeugung des Ammoniumbicarbonates wieder benützt:

$$CO^2 + NH^3 + H^2O = NH^4HCO^3,$$

ebenso das aus dem abfallenden Chlorammonium durch Kalkmilch nach

$$2NH^4Cl + Ca(OH)^2 = CaCl + 2NH^3 + 2H^2O$$

regenerierte Ammoniak. — Da die Hälfte der in den Kreislauf des Prozesses eingeführten Kohlensäure im Natriummonocarbonat aus-

scheidet, muss neben Kochsalz die andere Hälfte der Kohlensäure stets frisch zugeführt werden; das Chlor des Chlornatriums scheidet als wertloses Chlorcalcium aus.

Die Grundzüge des Verfahrens wurden 1838 von *Dyar* und *Hemming* angegeben und auch in die Praxis eingeführt, aber ohne Erfolg. *Muspratt* errichtete 1840 eine Fabrik von Ammoniaksoda, die gleichfalls bald einging. Nicht besser ergieng es einer Reihe späterer Fabriken, bis es seit den 60er Jahren *Solvay* gelang, das Verfahren praktisch auszubauen, so dass es mit dem *Leblanc*prozess in Konkurrenz treten konnte, ja jetzt sogar, wie schon erwähnt, diesen zu verdrängen droht. Er errichtete zunächst eine kleine Fabrik in Couillet (Belgien), dieser folgten die grossen Fabriken in Dombasle (Frankreich) und Northwich (England); dann kam Wyhlen (Baden), Bernburg etc. etc. Zu erwähnen ist als Förderer des Prozesses neben Anderen auch *Honigmann*. — Statistische Daten sind bereits oben (pag. 432) gegeben.

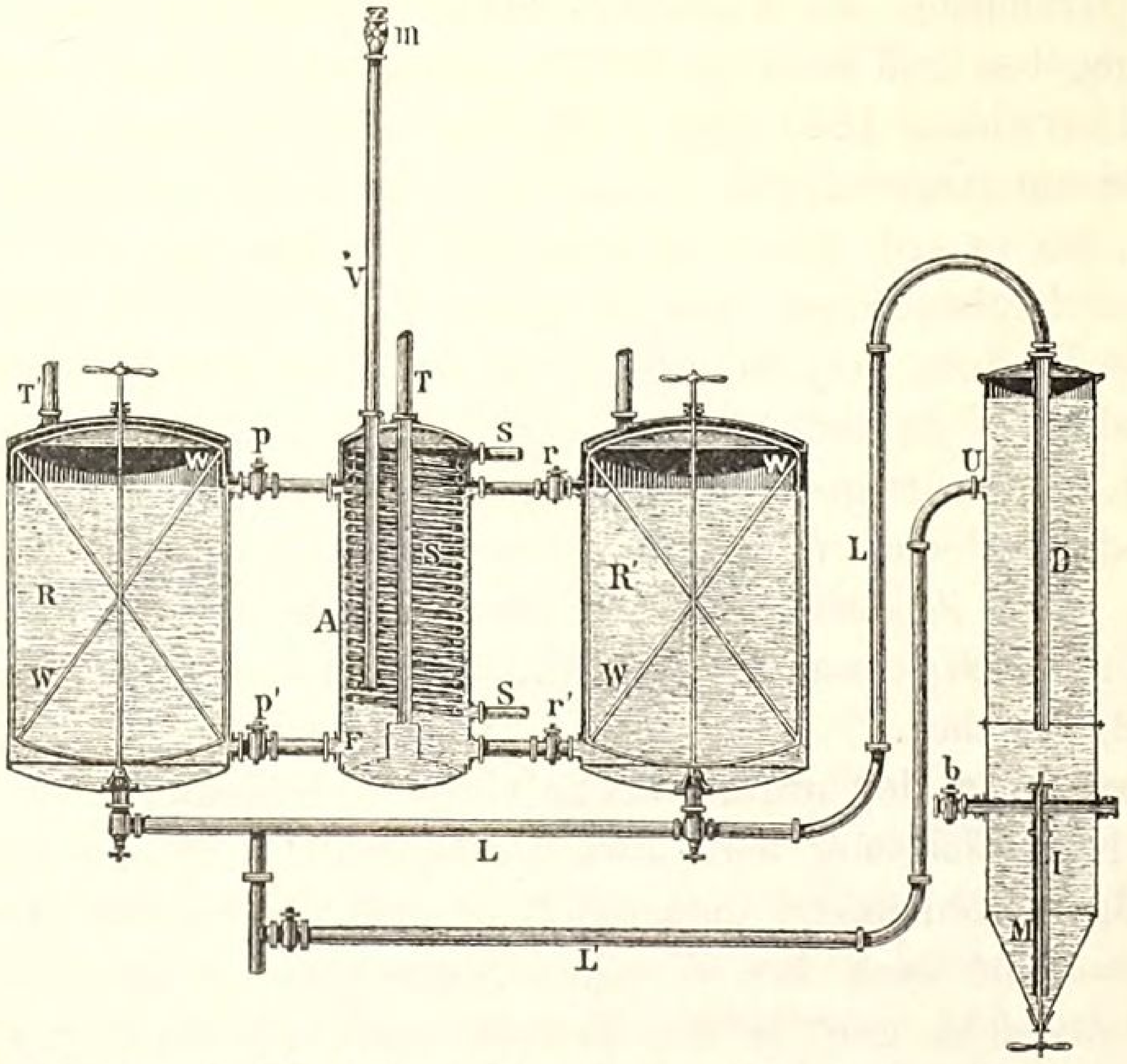
Herstellung der ammoniakhaltigen Salzlösung. In eine gesättigte Kochsalzlösung wird etwa die äquivalente Menge Ammoniakgas und dann Kohlensäure eingeleitet. Es fällt Natriumbicarbonat aus, das getrennt und nach dem Waschen geglüht wird. Die Kohlensäure, die hier entweicht, geht in den Betrieb zurück, ebenso das aus der Chlorammoniumlösung regenerierte Ammoniak.

Bei Besprechung der Ausführung dieser einzelnen Operationen folge ich der Schilderung *Lunge's*, die sich hauptsächlich auf Beobachtungen in der Fabrik zu Northwich (*Brunner, Mond u. Cie.*) bezieht. Dass die Apparatur manigfaltig variiert werden kann und auch wurde, werde ich kaum zu bemerken brauchen.

Das Kochsalz wird als natürliche Sole oder als festes Salz verwendet; gewöhnlich wird Sole mit festem Salz gesättigt und diese Salzlösung, da die Solen häufig Kalk- und Magnesiasalze enthalten, bei der Sättigung mit Ammoniak gleichzeitig gereinigt. Einen Apparat zur Sättigung der Sole mit Ammoniak zeigt Fig. 96 (*Lunge*, *Sodaindustrie*). R und R′ sind Reservoire für Sole, A das Auflösungsgefäss für Ammoniak, welches mit R und R′ oben und unten durch die Hahnen p p′ resp. r r′ in Kommunikation steht; abwechselnd wird je eines der Reservoire mit A verbunden. Gesetzt dies sei R, so öffnet man p und p′ und lässt durch T Ammoniak nach A einströmen, wo es durch den durchlöcherten falschen Boden F verteilt und in der Sole rasch absorbiert wird. Aus dem Gefässe R, in welches die passende Menge Kalkmilch (zur Fällung der Magnesia) eingeführt

worden ist, und dessen Inhalt durch den Rührer W agitiert wird, strömt die Sole nach A ein und wieder zurück. Die Zirkulation wird

Fig. 96.



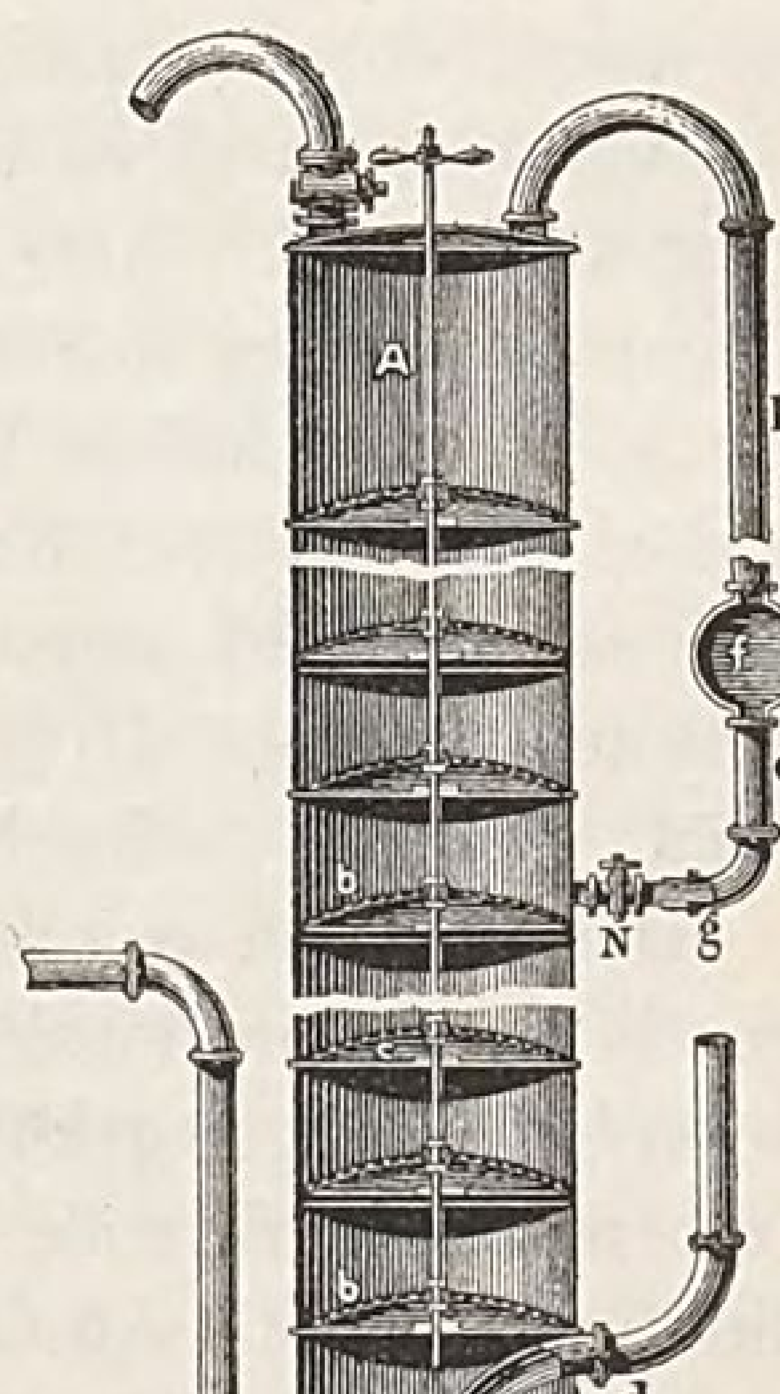
schon an sich durch die Absorption hervorgebracht, nötigenfalls aber durch eine archimedische Schraube verstärkt, die in eine der Verbindungsröhren zwischen R und A eingeschaltet ist. Da die Temperatur bei der Absorption des Ammoniaks sehr steigt, ist in dem Auflöser A eine Kühlschlange S vorhanden, in welcher Wasser zirkuliert. Das Rohr V dient zum Eintragen von gemahlenem Salz, im Falle die Sole nicht hinreichend gesättigt ist; seine Menge wird durch ein in mehrere Abteilungen (Fächer) geteiltes Rad m reguliert. T' ist ein Rohr zum Entweichen der Luft, welche, da sie mit Ammoniakdämpfen beladen ist, in einen Absorptionsapparat geleitet wird.

Die Sättigung der Sole mit Ammoniak (wobei *Solvay* jetzt auch schon einen Teil der Kohlensäure in die Lösung einführt) muss bis auf einen bestimmten Punkt getrieben werden, welcher schon daraus erkannt werden kann, dass das mit der Sättigung zunehmende Volum der Sole ein bestimmtes Niveau erreicht. Dies kann durch Handarbeit ermittelt und dann die Hahnen umgestellt werden; doch hat man auch Apparate mit automatischer Regulierung konstruiert oder ermittelt einfach den Ammoniakgehalt durch Titration. Ist die Sole gesättigt, so stellt man das Rühren in R ein, worauf der eventuell gebildete Nieder-

schlag von Magnesia und Calciumcarbonat zugleich mit den unlöslichen Bestandteilen des aufgelösten Salzes sich rasch am Boden absetzt und daselbst abgezogen werden kann. Hat man es mit grossen Mengen von Schlamm zu thun, so tritt der Dekantierapparat D in Thätigkeit. Der Schlamm mit viel Flüssigkeit wird vermittelst gespannter Luft oder Kohlensäure, die auf die Oberfläche der Flüssigkeit in R wirkt, durch das Rohr L in den hohen Cylinder D gepresst; die Flüssigkeit kann aus diesem erst wieder in U ablaufen und der Schlamm bleibt in dem konisch geformten Boden liegen, wo er mit Hilfe des Schabers M abgekratzt wird, in dem Rohre J aufsteigt und durch b abgelassen wird. Je nach Bedürfnis lässt man mehr oder weniger des Inhaltes von R durch den Dekantierapparat gehen. Nach dem Dekantieren wird die ammoniakalische Lauge noch durch dichtes Tuch unter starkem Druck filtriert und dann vermittelst eines aus konzentrischen Röhren nach dem Prinzip des Liebig'schen Kühlers zusammengesetzten Kühlapparates gekühlt, ehe sie in die Apparate zur Absorption der Kohlensäure kommt.

Fällung mit Kohlensäure. Als Absorptions- und Fällungsapparat zur Behandlung der ammoniakalischen Salzlösung mit Kohlensäure benutzt *Solvay* den in Fig. 97 (*Lunge*, *Sodaindustrie*) im Vertikalschnitt des obersten, mittelsten und untersten Teil abgebildeten Apparat. In diesem zylindrischen Turm A liegt eine Anzahl fein durchlöcherter Platten b b von der Gestalt eines Kugelsegmentes und ausserdem eine Anzahl von Platten c c mit nur einem oder wenigen Löchern, die nur eben dem Gase und der gesättigten Lösung den Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüssigkeit mit der am Boden befindlichen, nahezu gesättigten, vermischen kann. Am Rande der durchlöcherten Platten sind Zähne ausgeschnitten, damit das Gas und die Flüssigkeit durch die Lücken passieren können, wenn sich die Löcher zum Teil verstopft haben. — Der Turm wird immer mit Flüssigkeit beinahe gefüllt erhalten, während die Kohlensäure mittelst einer Kompressionspumpe unten durch das Rohr d eingetrieben wird. Hiedurch wird das Gas nicht nur in sehr innige Berührung mit der sich ihm entgegen bewegenden Flüssigkeit gebracht, sondern kühlt auch durch Wärmeabsorption bei seiner Aus-

Fig. 97.



dehnung die Flüssigkeit ab, beziehungsweise verhindert eine Erhitzung derselben, wie sie sonst durch die Verbindung der Kohlensäure mit dem Ammoniak erfolgen würde. Die Flüssigkeit tritt in ungefähr halber Höhe des Zylinders durch ein Rohr e ein, in welches sie aus einem Behälter f einfliesst, so dass ihr Niveau immer in gleicher Höhe, etwa 3 Meter unter dem obern Ende des Zylinders, erhalten wird. Das Ventil g, welches sich nach innen öffnet, hindert die Flüssigkeit im Falle eines Stillstandes aus dem Turm auszulaufen. Das Gefäss f ist geschlossen und steht mit dem obern Ende des Turmes durch ein Rohr h in Verbindung, welches in beiden gleichen Druck erhält. Dasselbe Gefäss f kann mehrere Türme speisen. Auf diese Weise wird nur in der obern Hälfte die Flüssigkeit erneuert; sie sinkt nur sehr langsam nieder und ist, da sie bald mit Kohlensäure gesättigt ist, geeignet alles Ammoniakgas aufzunehmen, welches das Gas aus den untern Teilen des Turmes mit fortreissen könnte. Die Türme müssen so hoch sein, dass wenigstens die Hälfte der unten eintretenden Kohlensäure absorbiert und zugleich alles in der Flüssigkeit vorhandene Ammoniak in Bicarbonat übergeführt wird.

Die Kohlensäure wird zum Teil bei der folgenden Zerlegung des Natriumbicarbonates, zum andern (grösseren) Teil als Kalkofenkohlensäure erhalten. Aus den Kalköfen wird das kohlensäurehaltige Gas abgesaugt, wobei es zwischen den Oefen und den Cylindern der Gebläsemaschine durch Kokstürme passieren muss, in denen es gewaschen und gekühlt wird. In der Maschine wird es auf $1^3/_4$ Atmosphären komprimiert, wobei es sich wieder erhitzt; deshalb passiert es nochmals Türme, in die kaltes Wasser eingespritzt wird. Das Gasgemenge, welches man aus den Kalköfen erhält, hat bis 30%, im Durchschnitt mindestens 25 Volumprozent Kohlensäure und wird in den Absorptionsapparaten bis auf 10% ausgenutzt. Da es dann noch Ammoniak enthält, streicht es durch Salzsole, um dieses nutzbar zu machen.

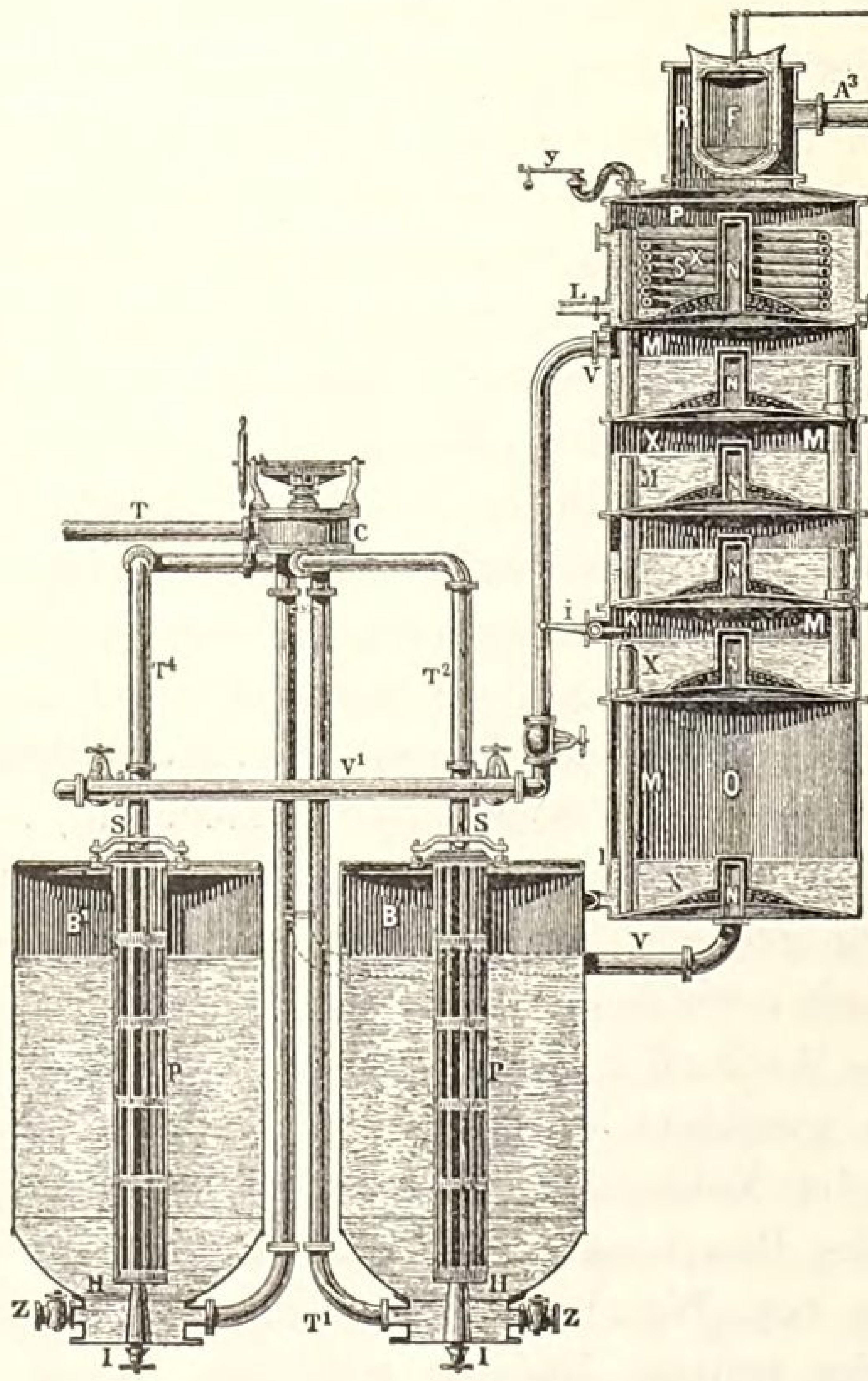
Die Reaktion zwischen der ammoniakalischen Sole und der Kohlensäure in den Absorptionstürmen verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Es werden deswegen gekühlte Sole, sowie gekühlte Kohlensäure verwendet, wie bereits bemerkt; die Türme werden durch auffliessendes Wasser gekühlt und auch die Ausdehnung des komprimierten kohlensäurehaltigen Gases absorbiert Wärme. — Alle halbe Stunden wird ein Teil des Inhaltes der Absorptionstürme abgezogen und die breiförmige Mischung getrennt: in eine Lösung von Salmiak und wenig kohlensaurem Ammoniak einerseits, in festes Natriumbicarbonat andrerseits. Die Trennung erfolgt durch Vakuumfilter; das Bicarbonat wird mit Wasser gewaschen.

Ueberführung des Bicarbonates in Soda. Die Hauptmasse des Bicarbonates, das einerseits nur wenig direkte Verwendung findet, andrerseits meist Ammoniakgeruch zurückhält, wird durch Zersetzung in der Hitze auf Soda verarbeitet. Das Bicarbonat wird zunächst getrocknet; soll es als solches verwertet werden, so darf man hiebei keine höhere Temperatur als 59° anwenden. Die Zersetzung des Bicarbonates in Monocarbonat, bei der Kohlensäure (auch Ammoniak) wiedergewonnen wird, bietet grosse Schwierigkeiten und sind verschiedene Kalzinieröfen hiefür konstruiert worden, mit direkter und indirekter Feuerung. Lässt man bei direkter Feuerung die Feuergase über das Bicarbonat streichen, so werden Kohlensäure und Ammoniak sehr verdünnt und deren Absorption erschwert; operiert man in Muffelöfen, so darf das Bicarbonat nur in dünner Schicht auf dem Boden liegen, da es die Wärme schlecht leitet. Auch zeigt es grosse Neigung zum Zusammenbacken in Folge der Gegenwart des bei der Zersetzung frei werdenden Wassers, weshalb man auch Rührwerke angeordnet hat. In Northwich wird eine vorgängige Zersetzung des Bicarbonates bei verhältnismässig niedriger Temperatur in einem Muffelofen vorgenommen, auf dessen flacher Sohle eine stehende Welle mit horizontalen Armen und Schabern arbeitet; aber die Operation wird stets in andern Muffelöfen vollendet, wo die Soda durch Gasfeuerung auf helle Rotglut erhitzt wird. Man erhält so die Soda dichter, als wenn sie in niederer Temperatur fertig gemacht wird; durch mechanisches Einstampfen in die Fässer wird sie noch dichter, aber nie ganz so dicht, wie kalzinierte *Leblanc*soda. — Auch Krystallsoda wird aus dem Bicarbonat hergestellt; dies geschieht durch Kochen in wässeriger Lösung. Da aber die Hälfte der Kohlensäure nicht völlig hiebei entweicht, zersetzt man den Rest des Bicarbonates durch Kalk. Bei Anwesenheit selbst geringer Mengen von Bicarbonat erhält man keine grossen Krystalle, sondern nur kleine spitzige Nadeln; will man grosse harte Krystalle haben, so gibt man Natriumsulfat zu (gewöhnlich 2½ %).

Wiedergewinnung des Ammoniaks. Aus dem nach Fällung des Bicarbonats bleibenden Salmiak wird das Ammoniak wiedergewonnen und in den Betrieb zurückgeführt. Hiezu dient der in Fig. 98 *(Lunge, Sodaindustrie)* abgebildete Apparat; derselbe beruht auf dem Prinzip der später zu besprechenden Alkoholrectifikationsapparate, gestattet zunächst dem schon als freies oder kohlensaures vorhandenen Ammoniak zu entweichen (in der Rectifikationssäule), führt dann (in den Kesseln) erst Kalk ein und benutzt die bei dessen Löschen frei werdende Wärme sofort zur Destillation des Ammoniaks, so dass man ausserdem nur

noch den Retourdampf der Dampfmaschinen anzuwenden braucht und eine besondere Wärmequelle nicht erforderlich ist. Die von dem Bicarbonat abgesaugte Lauge passiert zuerst die Säule zur Destillation ohne Kalk und darauf vier im Viereck angeordnete Kessel B bis B^3 (hier nur zwei gezeichnet, B und B^1) zur Destillation mit Kalk. Die Kessel kommunizieren untereinander durch einen Wechselhahn oder

Fig. 98.



Verteiler C, ähnlich dem in den Gasfabriken gebrauchten. Man kann dadurch jeden einzelnen behufs Entleerens und Füllens isolieren, ohne die Destillation in den übrigen zu unterbrechen. Der Dampf (Retourdampf der Maschine) geht durch das Rohr T in den Verteiler C und von da durch T^1 nach dem schon am längsten arbeitenden Kessel B; von da geht er durch T^2 heraus, wieder in den Verteiler C und von durch T^3 in den zweiten Kessel B^1. In ähnlicher Weise geht der Dampf noch in den zuletzt gefüllten Kessel B^2; also kommt frischer Dampf gerade in den Kessel, aus dessen Flüssigkeit nur noch die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen sind. Wenn der Dampf

den dritten Kessel verlässt, geht er nochmals in den Verteiler und von da durch V in die Destillationssäule A, wo er die Austreibung des frei oder als kohlensaures vorhandenen Ammoniaks bewirkt. In dieser wirkt die herunterfliessende Lauge dephlegmierend und rektifizierend, d. h. das Ammoniak geht fort, der Wasserdampf aber kondensiert sich unter gleichzeitiger Vorwärmung der Mutterlauge, und die letzte Kühlung wird im obersten Teile der Säule durch den Refrigerator P bewirkt, so dass aus der Röhre A^3 nur Ammoniakgas, mit etwas kohlensaurem Ammoniak, entweicht und kein Wasserdampf mitgeht (was von grosser Wichtigkeit ist, da das Gas direkt in die frische Salzsole zur Sättigung geht, diese aber nicht verdünnen soll). Im Refrigerator liegt die Kühlschlange S x, welche ihrerseits mit zu destillierender Flüssigkeit gefüllt ist und diese mithin vorwärmt. Darüber befindet sich ein Regulator, bestehend aus einem Schwimmer F in einem mit wenig Wasser gefüllten Gefässe R. Dieses Wasser wird durch die austretenden Gase immer mehr oder weniger erwärmt; je wärmer es wird, desto mehr sinkt der Schwimmer und öffnet schliesslich einen Hahn G, welcher neue Flüssigkeit in das Schlangenrohr einlässt; oder man kann auch auf demselben Wege den Eintritt des Dampfes in den Destillationsapparat regulieren. Aus dem Schlangenrohre fliesst die Lauge durch L ab und geht in das Innere der Destillationssäule; aus diesem gelangt es durch C in denjenigeu der unteren Kessel, welcher gerade leer und frisch mit Kalk beschickt ist. Wenn in dem untern Teile O der Säule sich gerade immer soviel Flüssigkeit gesammelt hat, als zur Füllung eines dieser Kessel erforderlich ist, was man durch ein seitliches Wasserstandsglas sehen kann, so schliesst man mittelst des Hebels i das Ventil K und verhindert weiteres Herabfliessen von Lauge nach O. Im Uebrigen fliesst die Lauge in der Säule stets durch die Ueberflussröhren M ab, während durch die centrale Röhre N das Ammoniakgas und der Dampf passieren. Die falschen konvexen Böden X dienen zur besseren Verteilung des Dampfes in der Flüssigkeit; sie sind mit einer grossen Anzahl konischer Löcher durchbohrt und haben Ausschnitte um ihren ganzen Umfang herum. y ist ein Sicherheitsventil am Ende eines Schwanenhalsrohres, welches mit Wasser oder Petroleum gefüllt ist, um die korrodierende Wirkung des Ammoniaks auf das Metall des Ventils abzuhalten.

In den Kesseln B bis B^3 muss nun noch der Salmiak mit Kalk zersetzt werden. Man nimmt dazu gebrannten Kalk direkt aus den Brennöfen, welche durch die Thüren S in die Körbe P eingeführt wird; diese dienen zum Zurückhalten der ungebrannten Stücke, Steine etc. etc.

Indem die Salmiaklauge in dem Kessel emporsteigt, löscht sich der Kalk und die dabei entwickelte Wärme hilft mit bei der Destillation; dies kann nie mit solcher Schnelligkeit geschehen, dass Gefahr veranlasst wird: die sich entwickelnden Gase und Dämpfe drücken die Flüssigkeit zurück und lassen sie nicht in den Korb eintreten. Es wirkt also die Wärme des sich löschenden Kalkes und des Retourdampfes gemeinschaftlich. Nach Beendigung der Destillation wird die erschöpfte Flüssigkeit durch die Hahnen Z entleert und die Bodenthür J, welche zugleich den Boden des Kalkkorbes unterstützt, aufgemacht, so dass die Rückstände des letzteren herausfallen.

Weitere Bemerkungen zum Ammoniakprozess. Ueber den quantitativen Verlauf der beim Ammoniaksodaprozess sich abspielenden Umsetzungen, sowie über die für den Grossbetrieb günstigsten Mischungsverhältnisse geben fast allein einige Abhandlungen von *H. Schreib* Aufschluss. Er betrachtet als wichtigsten Teil des Prozesses die sog. Carbonisation, d. h. die Umsetzung von Kochsalz durch Ammoniumbicarbonat in Natriumbicarbonat unter Bildung von Salmiak. Diese Umsetzung werde gewöhnlich durch die auch hier (pag. 456) adoptierte Formel

$$NaCl + NH^4HCO^3 = NH^4Cl + NaHCO^3$$

ausgedrückt, doch sei vielleicht richtiger zu setzen

$$NH^3 + NaCl + CO^2 + H^2O = NaHCO^3 + NH^4Cl.$$

„Wie man sich leicht durch Experimente überzeugen kann, tritt in nicht zu verdünnten Lösungen die Ausfällung des Natriumbicarbonats auch unter den verschiedensten Verhältnissen von Ammoniak und Kochsalz zu einander stets ein, aber es wird je nachdem nur ein mehr oder weniger Teil des Natriumchlorides zersetzt. Will man eine möglichst quantitative Umsetzung des angewendeten Kochsalzes, so muss die Concentration und das Verhältnis der beiden Stoffe zu einander sehr sorgfältig gewählt werden. In der Praxis ist es nun wohl durchweg der Fall, dass eine möglichst starke Ausnützung des Kochsalzes gewünscht wird; nur zuweilen ist eine Einschränkung dieses Bestrebens geboten, so z. B. durch die Rücksichtnahme auf die Zeitdauer der Carbonisation, Ammoniakverluste und dergl., wobei jedoch immer der jeweilige Salzpreis in Betracht kommt."

„Was nun die Umsetzung selbst betrifft, so ist eine vollständige Ausfällung des Natriums als Bicarbonat nicht möglich, wenigstens nicht aus wässeriger Lösung." *Schreib* konnte bei den verschiedensten Versuchen eine höhere Ausfällung als $^4/_5$ des Natriums nicht erzielen. Ob das nach vollendeter Carbonisation in der Lösung vorhandene

Alkalibicarbonat als Ammonium- oder Natriumverbindung vorhanden, sei schwer zu entscheiden; *Schreib* nimmt das erstere an, „da in der Lösung das Natrium als stärkere Basis auch mit der stärkeren Säure verbunden sein wird“. (In Wirklichkeit dürften wohl alle vier möglichen Salze, Chlornatrium und Chlorammonium, Natriumbicarbonat und Ammoniumbicarbonat vorhanden sein!)

Hinsichtlich der Höhe der Ausfällung bemerkt er, dass dieselbe hauptsächlich bedingt wird durch das Verhältnis von Ammoniak und Kochsalz zu einander; nebenbei komme noch die Temperatur in Betracht, der Einfluss des Druckes, unter welchem die Reaktion vor sich gehe, scheine unbedeutend zu sein.

Schreib geht nun zunächst auf die anfänglich herzustellenden ammoniakalischen Chlornatriumlösungen ein. In 1 l koncentrierter Kochsalzlösung sind bei 15° 317,8 g Chlornatrium enthalten, diese Löslichkeit wird aber durch die Gegenwart von Ammoniak beeinträchtigt. 100 cc für Kochsalz gesättigte Lösung enthalten bei 15°:

NH^3	NaCl	NH^3	NaCl
3,5	29,5	8,0	26,8
4,0	29,2	8,5	26,4
4,5	28,9	9,0	26,1
5,0	28,6	9,5	25,7
5,5	28,3	10,0	25,4
6,0	28,0	10,5	25,1
6,5	27,7	11,0	24,8
7,0	27,4	11,5	24,4
7,5	27,1	12,0	24,1

„Die Lösungen dieser Tabelle sind solche, die mit Chlornatrium völlig gesättigt sind, also davon soviel enthalten, wie der Ammoniakgehalt der Lösung zulässt. Es ist bei diesen gesättigten Lösungen nur eine einzige möglich, in der das moleculare Verhältnis vom Ammoniak und Natriumchlorid wie 1 : 1 ist; dieselbe hat einen Gehalt von 7,8% NH^3 und 26,8% NaCl. Diejenigen Lösungen, in denen die Menge des Ammoniaks mehr als 7,8% beträgt, enthalten dasselbe im molecularen Ueberschuss zum Kochsalz, anderenfalls ist letzteres in grösserer Menge vorhanden. Dies gilt, wie gesagt, nur für gesättigte Lösungen; man kann natürlich noch ausserdem ammoniakalische Chlornatriumlösungen mit molecularem Verhältnisse von Ammoniak und Kochsalz wie 1 : 1 herstellen; dieselben haben dann aber nicht den Gehalt an Kochsalz, den sie bei ihrem Ammoniakgehalt aufnehmen können: es sind dies also verdünnte Lösungen“.

„Wir haben nach obigen Betrachtungen zwei Reihen von ammoniakalischen Kochsalzlösungen zu unterscheiden, nämlich: 1. Konzentrierte Lösungen, das sind solche, die so viel Kochsalz enthalten, als beim vorhandenen Ammoniakgehalt aufgenommen wird. 2. Verdünnte Lösungen, die weniger Kochsalz enthalten, als sie bei ihrem Ammoniakgehalt zu lösen vermögen. Da in jeder der beiden Reihen eine Menge Abstufungen möglich sind, so ist ersichtlich, dass der Ammoniaksodatechniker unter einer Unzahl von Lösungen zu wählen hat. Um die richtige Lösung für die gegebenen Verhältnisse aufzusuchen, ist es nötig, den Einfluss der verschiedenen Konzentrationen auf die Ausfällung des Bicarbonates festzustellen."

Schreib führt nun einige Versuche aus einer grossen Reihe in folgender Tabelle an:

	Ursprüngliche Lösung		
Nr.	°B.	NH^3 %	NaCl %
1	22,4	3,4	29,6
2	21,0	4,5	29,1
3	20,8	4,9	28,6
4	19,1	5,9	27,9
5	19,0	6,1	27,6
6	19,0	6,3	27,4
7	18,9	6,6	27,3
8	18,7	6,8	27,4
9	18,4	7,2	27,2
10	17,4	8,9	25,8
11	14,4	11,5	24,3
12	13,4	13,2	23,5

		Carbonisierte Lösung				
Nr.	°B.	NH^3 %	NaCl %	NH^4Cl %	Grad der Umsetzung.	Na^2CO^3 Gramme im Liter
1	21,4	0,6	20,1	9,1	33,1	90
2	20,2	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	17,1	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	—	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	—	1,3	9,3	17,9	67,8	154
10	—	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	—	—	7,3	18,5	73,6	145
12	—	2,9	9,5	14,2	62,0	132

(Das Bicarbonat ist als Na^2CO^3 von 100 % berechnet.)

„Natürlich sind die gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragbar, da die Bedingungen, unter denen der Prozess

sich im Grossen vollzieht, ganz andere sind, als bei Versuchen im Kleinen. Indessen wird der richtige Weg doch deutlich angezeigt. Lösungen mit sehr hohem oder niedrigem Ammoniakgehalt können nicht in Betracht kommen. Bei niedrigem Ammoniakgehalt vollzieht sich zwar die Carbonisation sehr schnell, man kann häufigere Fällungen in den Absorptionsapparaten vornehmen, die Ausbeute ist jedoch gering, es geht viel Salz verloren, und man hat verhältnismässig grosse Flüssigkeitsmengen zu destillieren. Bei Anwendung eines hohen Ammoniakgehaltes hat man den Vorteil, dass die Ausbeute grösser und der Salzverlust geringer ist, gegenüber steht der Mehrverbrauch an Ammoniak, die Carbonisation dauert länger und der Betrieb ist schwieriger, da durch mitgerissenes Ammoniumcarbonat, bez. -bicarbonat leicht Verstopfungen in den Rohrleitungen eintreten. Es wird daher immer Sache des Praktikers sein, für seine örtlichen Verhältnisse unter Berücksichtigung der Preise für Kochsalz, Ammoniak, Kohlen u. dgl. die richtigste Konzentration auszuwählen, eine allgemeine Norm lässt sich nicht aufstellen. Ich will hier nur erwähnen, dass die Grenzen für die in der Praxis angewendeten Lösungen bei der Nr. 3—9 der Tabelle liegen, Lösungen wie die Nr. 6 und 7 dürften für viele Verhältnisse die richtigsten sein."

Schreib geht nun zu Versuchen mit verdünnten Lösungen über und führt folgende drei an:

Nr.	Ursprüngliche Lösung °B	NH^3	NaCl	Carbonisierte Lösung NaCl	NH^4Cl	Grad der Umsetzung
4	15,8	5,9	22,9	7,4	15.2	69,1
8	13,6	6,8	20,5	5,9	14,7	70,3
9	14,8	7,2	22,6	6,9	15,3	70,5

„Hinsichtlich ihres Ammoniakgehaltes entsprechen die 3 angeführten Lösungen den korrespondierenden Nummern in der vorigen Tabelle, es kann also der Einfluss des Salzgehaltes durch direkten Vergleich gefunden werden. Wir sehen, dass der Grad der Umsetzung ein etwas höherer ist, als bei den konzentrierten Lösungen; dieser Vorteil wird aber aufgewogen durch die weit schwierigere Carbonisation bei verdünnten Lösungen. Ferner ist die Ausbeute geringer. Dadurch wird an Kohlen, Arbeitskosten u. dgl. mehr verbraucht, als die Ersparnis an Salz beträgt. In der Praxis werden, so viel mir bekannt, verdünnte Lösungen nicht angewandt."

Da der starke Verlust an Kochsalz ein Hauptfehler des Ammoniaksodaprozesses ist, rät *Schreib* zur Wiedereinführung der bei der Car-

bonisation entstehenden Chlorammonium - Chlornatriumlaugen in den Prozess und sagt darüber:

„Diese Regeneration geschieht durch Behandlung der betreffenden Lösungen mit festem Kochsalz unter gleichzeitiger Einleitung von Ammoncarbonat, bezw. Ammoniak und Kohlensäure, wozu noch möglichst starke Abkühlung kommt. Kochsalz und Ammoncarbonat gehen hiebei in Lösung, während sich Chlorammonium abscheidet. Chlornatrium wirkt auf eine konzentrierte Chlorammoniumlösung in der Weise ein, dass Chlorammonium ausgefällt wird, während sich Chlornatrium löst. Diese Wirkung geht so weit, bis auf 1 Mol. Chlorammonium sich wenigstens 1 Mol. Chlornatrium in Lösung befindet. Bei der Siedetemperatur entspricht das Verhältnis genau dem Doppelchlorid $NaClNH^4Cl$, bei Abkühlung wird letzteres zersetzt, indem sich Chlorammonium abscheidet. Wird in die Chlorammonium-Chlornatriumlösung Ammoniakgas geleitet, so scheiden sich beide Chloride ziemlich gleichmässig ab, die Löslichkeit des Doppelchlorides verringert sich aber mit dem steigenden Gehalt der Lösung an Ammoniak. Wird nun in eine derartige ammoniakalische Lösung Kohlensäure eingeleitet, bis alles Ammoniak in Ammoncarbonat verwandelt ist, so fällt nur Salmiak, kein Kochsalz aus. Durch die Vereinigung dieser Reaktionen ist es möglich, aus einer gesättigten Salmiaklösung eine Lösung zu erhalten, welche 25,5 % NaCl und nur 4,1 % NH^4Cl enthält." „Wird diese Lösung mit Kohlensäure bis zur völligen Erschöpfung behandelt, so erhält man eine starke Fällung von Natriumbicarbonat und eine Lösung von der Zusammensetzung: 21 % NH^4Cl und 9 % NaCl. Daraus ergiebt sich, dass 16,5 % Kochsalz in Bicarbonat umgewandelt sind. Die Ausbeute an Bicarbonat wird noch erhöht, wenn während der Carbonisation die Flüssigkeit mit Kochsalz in Berührung gehalten wird. Durch diese Combination wird bei Verwendung der regenerierten Laugen mindestens ebensoviel Kochsalz umgesetzt, als beim gewöhnlichen Verfahren bei Anwendung blosser Kochsalzlösungen. Der Vorgang der Regenerierung lässt sich immer wiederholen, und es kann höchstens eine Störung eintreten, wenn durch das verwendete Steinsalz zuviel schwefelsaure Salze in den Betrieb gelangen, in welchem Falle die Lösung gewechselt werden muss."

Schlussbemerkung. Im Anschluss an die Besprechung des *Leblanc*- und *Solvay*prozesses noch einige Bemerkungen über die neueren Ziele der Sodaindustrie!

Indem von den zahlreichen sonstigen Vorschlägen zur Gewinnung der Soda aus dem Kochsalz abgesehen werden soll, sei nur betont, dass

man schon oft die einfachste hier denkbare Reaktion, die Spaltung von Kochsalz in Natron und Salzsäure durch Wasser

$$NaCl + H^2O = NaOH + HCl$$

oder von Kochsalz in Natron und Chlor durch gleichzeitige Wirkung von Wasser und Luft

$$NaCl + H^2O + O = 2NaOH + Cl^2,$$

in Betracht gezogen hat. Allein diese zwei Prozesse erwiesen sich als technisch undurchführbar, da zur Realisierung der Umsetzung zuviel Energie in Gestalt von Wärme von aussen zugeführt werden müsste. Die Reaktionen, die sich hier abspielen müssten, sind stark endothermisch, und gerade dieses Verhalten ist der Grund, dass bei der Ueberführung von Kochsalz in Soda Umwege eingeschlagen und womöglich exothermische Reaktionen eingeschaltet werden müssen.

Beim *Leblanc*prozess ist die Umsetzung zwischen Kochsalz und Schwefelsäure mit positiver Wärmetönung verbunden, lässt sich also leicht realisieren, die Ueberführung des Sulfats in Soda dagegen ist wegen der negativen Wärmetönung nur unter grosser Wärmezufuhr durchzuführen und hat noch den Uebelstand, dass hiebei die grossen Mengen Sodarückstände erhalten werden. Wenn auch nach dem *Chance-Clauss*'schen Verfahren die Wiedergewinnung des Schwefels aus denselben möglich erscheint, so ist doch die völlige Ausgestaltung des Prozesses zu einem Kreislauf, bei dem der Schwefel, der ursprünglich die Schwefelsäure geliefert hat, wieder gewonnen wird, eine schwierige und komplizierte.

Günstiger arbeitet schon der *Solvay*prozess, bei dem die zur Umwandlung von Chlornatrium in Natriumcarbonat verwendeten Agentien soweit möglich wieder gewonnen werden und bei dem die thermischen Verhältnisse günstiger liegen. Nur ist hier der Misstand von grösster Bedeutung, dass das Chlor des Chlornatriums als wertloses Chlorcalcium erhalten wird.

Dies alles drängt dazu, die Fabrikation umzugestalten, und hier dürfte die elektrolytische Zerlegung des Kochsalzes jedenfalls das Verfahren der Zukunft sein. Der gegenwärtige Stand dieser Frage soll bei „Salzsäure und Chlor“ besprochen werden.

Litteratur: *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige.

KALI- UND MAGNESIAVERBINDUNGEN.

Einleitung. Kali- und Magnesiaverbindungen sollen hier zusammen besprochen werden, weil durch die Stassfurter Industrie jetzt die Gewinnung der Kalium- und Magnesiumsalze innig verknüpft ist.

Von den Kaliumverbindungen ist am längsten bekannt das kohlensaure Salz als Bestandteil der Holzasche. Schon die Israeliten kannten dasselbe, ebenso die Griechen und Römer; die Araber gewannen Alkali aus Weinstein. Wie schon früher erwähnt, wurden Kali und Natron, Potasche und Soda früher vielfach verwechselt; erst seit Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde deutlich zwischen vegetabilischem Laugensalz (Potasche) und mineralischem Laugensalz (Soda) unterschieden.

Vor der Entwickelung der Stassfurter Industrie, die auf Verarbeitung der später zu besprechenden Abraumsalze des dortigen Steinsalzlagers beruht, also vor den 60er Jahren, wurde die Potasche aus der Asche der Landpflanzen, aus der Schlempekohle und aus dem Wollschweisse gewonnen; Chlorkalium lieferten auch das Meerwasser (s. pag. 428) und die Verarbeitung der Strandpflanzen auf Jod als Nebenprodukt. Potasche wird auch jetzt noch von den erwähnten Industrien in beträchtlicher Menge geliefert, doch stieg der Bedarf infolge billigerer Preise ganz bedeutend: früher wurden statt der Natronverbindungen Kaliverbindungen nur in einzelnen speziellen Fällen verwendet, jetzt viel allgemeiner (z. B. für Kaliseifen, Kaliglas). Dann gewannen auch die Kalisalze als Düngemittel grosse Bedeutung, wie noch besprochen werden soll. Dieses Mehr an Kalisalzen wird von

Stassfurt gedeckt, dessen Industrie sich infolgedessen ganz bedeutend entwickelt hat. Es liefert nicht nur Kali-, sondern auch Magnesiasalze (ferner Brom und Borsäure). Die Magnesiasalze wurden früher aus Magnesit, Dolomit etc. gewonnen, jetzt werden sie als Nebenprodukte der Kaliindustrie in Stassfurt erhalten.

Die Produktion an Chlorkalium wurde vor den 60er Jahren geschätzt auf

ClK aus Schlempekohle . . .	12 000 t
„ „ Meerwasser	4 000 t
„ „ Strandpflanzen . . .	27 000 t
	43 000 t

Die Produktion an Potasche aus verschiedenen Quellen wurde 1875 geschätzt auf

Potasche aus Holzasche	20 000 t
„ „ Schlempekohle . . .	12 000 t
„ „ Chlorkalium	15 000 t
„ „ Wollschweiss	1 000 t
	48 000 t

Welchen Umschwung die neue Industrie damals schon hervorgebracht hatte, geht aus den folgenden Ausfuhrzahlen hervor. Es exportierte Russland (1864) 11 011 t, (1873) 5540 t, (1890) 305 t; die Vereinigten Staaten (1865) 2611 t, (1873) 388 t; Canada (1850) 7500 t, (1872) 5000 t. — Die Produktion an Potasche aus Chlorkalium hat infolge der Ausbeutung der Stassfurter Lager noch weiter zugenommen, wie sich aus folgender Zusammenstellung der erzeugten Mengen ergiebt:

1860	0 t	
1872	1 250 t	
1874	7 250 t	(in 5 Fabriken)
1878	10 000 t	(in 6 „)
1891	23 000 t	(in 12 „)

Ebenso giebt die folgende Zusammenstellung beachtenswerte Zahlen:

		Chlorkalium	Schwefels. Kali
1862	Beginn	2 800 t	— t
1865		11 000 t	Beginn 750 t
1866		24 000 t	— t
1872		60 000 t	1 250 t
1890		134 760 t	18 981 t

Diesen Zahlen seien, ebenfalls nach *Wichelhaus* „Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit“ noch beigefügt die Daten über die Produktion Deutschlands 1890:

137 005 t	Chlorkalium	im Werte von	17 734 738 M.
31 173 t	schwefels. Kali	„ „ „	5 023 929 „
11 094 t	schwefels. Kalimagnesia	„ „ „	858 515 „
26 376 t	schwefels. Magnesia	„ „ „	319 113 „
14 959 t	Chlormagnesium	„ „ „	149 812 „

Im Jahre 1892 wurden gefördert 1 351 100 t Kalisalze im Werte von 17 952 000 M.

Potasche aus Holzasche. Beginnen wir zunächst mit Besprechung der älteren Methoden und hier mit der Gewinnung der Potasche aus Holzasche.

Potasche wurde früher ausschliesslich aus Holzasche gewonnen, wie bereits erwähnt; jetzt nimmt diese Produktion von Jahr zu Jahr ab. Sie wird wohl in grösserem Masstabe nur noch an Orten betrieben, wo abseits der Verkehrswege grosse Wälder sich finden, deren Holz anderweit nicht vorteilhafter zu verwerten ist. Beim Einäschern des Holzes entstehen aus den Salzen der organischen Säuren Carbonate und zwar umsomehr, je weniger saure Phosphate und Kieselsäure vorhanden sind; diese setzen sich sonst unter Austreibung der Kohlensäure mit den Carbonaten um. An Basen sind neben Kali vorhanden: besonders Natron, dann Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd; an Säuren neben Kohlensäure: Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Phosphorsäure und Kieselsäure. Die Alkalien sind zum Teil kaustisch vorhanden. Die Potasche ist eine weisse oder (bei Gegenwart von Kaliummanganat) bläulichweisse oder (bei Anwesenheit von Kohleteilchen) graue oder (durch Eisenoxyd gefärbt) rötlichweisse, krümmliche, blasige, zerfliessliche Masse.

Der Gehalt der Asche an Kaliumcarbonat, der Gehalt an Natronverbindungen u. s. w. schwanken innerhalb weiter Grenzen; die gereinigte Potasche ist reicher an Kaliumcarbonat. Es werden unterschieden deutsche, illyrische, amerikanische und russische (kasan'sche) Holzasche, dann russische Sonnenblumenasche, aus den Stengeln der behufs Oelgewinnung kultivierten Sonnenblume oder Steppenpflanzen gewonnen. Nach der Gewinnungsart unterscheidet man die im Walde gewonnene Waldasche von der Brennasche aus den Feuerungsanlagen. Ausser den oben bereits angeführten ausserdeutschen Ländern liefern auch Galizien und Ungarn beträchtliche Mengen Potasche.

Zur Gewinnung der Potasche wird die Holzasche in terrassenförmig angeordneten Fässern systematisch ausgelaugt, zuweilen (bei der amerikanischen Steinasche z. B.) unter Zusatz von etwas Kalk,

wodurch partielle Kaustifizierung erfolgt. Der beim Laugen bleibende unlösliche Rückstand, neben kohlens. Kalk phosphors. Kalk (bis zu 11 %), dann Sand etc. enthaltend, dient als Dünger. Die Lauge gelangt dann zum Verdampfen, was meist noch in gusseisernen, flachen Kesseln erfolgt, aus denen der Rückstand mit Brecheisen losgelöst werden muss. Es wird hiebei zunächst stets frische Lauge nachgefüllt, dann bei starkem Feuer soweit eingedampft, dass eine Probe beim Erkalten erstarrt, und schliesslich bei mässigem Feuer unter Umkrücken zur Trockne gebracht. Die so erhaltene dunkelbraune rohe Potasche enthält noch 10—20 % Wasser neben organischen Stoffen, welche die Braunfärbung bedingen. Sie wird in Flammofen geglüht, bis sie – infolge der Zerstörung der organischen Substanz — nach dem Erkalten weisse oder bläuliche Farbe zeigt. (Diese Calcination erfolgte früher in Töpfen, daher der Name „Potasche"!) Die bläuliche Färbung rührt von Spuren Mangan her, das in Kaliummanganat übergeht, wenn alle organische Substanz entfernt ist. — An Kaliumcarbonat reichere Potasche erhält man dadurch, dass man bei einer gewissen Konzentration der Lauge das Eindampfen unterbricht, Kaliumsulfat, sowie Chlorkalium auskrystallisieren lässt und die hievon abgezogene Lauge weiter eindampft. Als „Perlasche" wird in Nordamerika ein reineres und schöneres Präparat hergestellt durch Lösen calcinierter Potasche in Wasser, Eindampfen der geklärten Lösung und Calcinieren des Rückstandes.

Potasche und Rübenmelasse. Bei Verarbeitung der Zuckerrübensäfte hinterbleibt, wenn die Hauptmasse des Zuckers auskrystallisiert ist, die sog. Melasse, eine konzentrierte Zuckerlösung, aus der infolge ihres Gehaltes an Salzen kein Zucker mehr auskrystallisiert. Diese „Melasse" wird jetzt in Deutschland vielfach „entzuckert", d. h. es wird daraus nach später zu besprechenden Verfahren der Zucker ausgeschieden. Früher wurde sie nach passender Verdünnung vergohren, der Alkohol durch Destillation gewonnen und die nun hinterbleibende entgeistete Flüssigkeit, die „Schlempe", auf Potasche verarbeitet. Dies ist auch jetzt noch, besonders in Frankreich, in Uebung.

Die Melasse enthält ca. 10 % Asche, in der die Kalisalze weitaus überwiegen; noch salzreicher ist die Schlempe. Sie wird zunächst durch Eindampfen und Verkohlen, resp. Verbrennen der organischen Substanz in sog. Schlempekohle verwandelt und daraus dann Potasche gewonnen.

Die nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende Schlempe reagiert sauer; dies rührt teils von Säurebildung während des Gährens

her, teils von absichtlichem Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure, die sich dann mit den organisch sauren Salzen umsetzen. Die Salz- und Schwefelsäure sind nun als Salze vorhanden; um die durch ihre Gegenwart bedingte Wertminderung der zu erzielenden Potasche möglichst hintanzuhalten, fügt man eine passende Menge Kalkmilch hinzu und zieht nach Klärung vom Gips ab. Dann wird die Schlempe im Flammofen verdampft; hiebei ist beim Erhitzen des schliesslich bleibenden Rückstandes zu grosse Hitze zu vermeiden, da sonst die Salze schmelzen und die entstandene Kohle durch Einhüllung der oxydierenden Wirkung der Luft unzugänglich machen. Beginnt die Masse im Ofen zu brennen, so wird weiteres Feuern unterlassen, worauf die Zersetzung der organischen Substanz von selbst fortschreitet. Die kohlige Masse wird endlich aus dem Ofen gezogen; sie glimmt in Berührung mit der Luft noch lange fort und hinterlässt schliesslich eine grauweisse bis schwarze „Schlempekohle“.

(Da bei diesem Verfahren die wertvollen stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse mit zerstört werden, hat *Vincent* ein Verfahren eingeführt, bei dem Ammoniak und Trimethylamin, resp. Chlormethyl und Methylalkohol als Nebenprodukte erhalten werden. Das Trimethylamin stammt aus dem Betaïn (Trimethylglycocoll) der Rübe; an der Bildung des Ammoniaks beteiligen sich verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen. Dies *Vincent*'sche Verfahren soll noch im Betrieb sein.)

Die Schlempekohle ist ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kalk, Kohle etc.; aus ihr wird durch Lauge- und Krystallisationsprozesse die Potasche gewonnen. Dies geschieht nach *Kuhlmann* in folgender Weise: Die Kohle wird zwischen Walzen zerkleinert und systematisch gelaugt; der Rückstand wird als Dünger verwertet. Die Lauge von 27° B. wird in der Wärme auf 30° B. konzentriert; beim Erkalten krystallisiert Kaliumsulfat. Die Mutterlauge wird bis zu 42° B. eingedampft; während des Eindampfens scheidet sich der Rest des Kaliumsulfates neben Natriumcarbonat aus. Man lässt die Flüssigkeit langsam abkühlen, wobei zuerst Chlorkalium auskrystallisiert; ist die Temperatur auf 35° gesunken, so wird die Mutterlauge abgezogen, da bei weiterem Erkalten Natriumcarbonat krystallisieren würde. Diese Mutterlauge lässt beim Eindampfen Natriumcarbonat, $Na^2CO^3 . H^2O$ fallen. Hat sie im Sommer die Dichte von 49°, im Winter von 48° B. erreicht, so wird sie der Krystallisation überlassen und liefert hiebei ein Doppelsalz $KNaCO^3 . 6H^2O$. Die letzte Mutterlauge endlich liefert nach dem Calcinieren

eine halbraffinierte Potasche. — Die halbraffinierte Potasche wird in wenig Wasser gelöst und die geklärte Flüssigkeit auf 49—50° B. eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert Kaliumsulfat und Natriumcarbonat. Die abgezogene Lauge wird getrocknet und calciniert und liefert dann raffinierte Potasche (von durchschnittlich 91,5 % K^2CO^3). — Die Zwischenprodukte der ersten Lauge werden für sich verarbeitet. Das ausgeschiedene Natriumcarbonat wird mit kalt gesättigter Lösung dieses Salzes gewaschen, wobei Kaliumcarbonat in Lösung geht, während Natriumcarbonat zurückbleibt. Das Doppelsalz $KNaCO^3 . 6H^2O$ wird durch siedendes Wasser in sich lösendes Kaliumcarbonat und zurückbleibendes Natriumcarbonat zerlegt.

Potasche aus Wollschweiss. Wie bereits erwähnt, wird auch aus dem Wollschweiss der Schafe, d. h. aus den bei Reinigung der Wolle erhaltenen Schweisswässern, Potasche in nicht unbeträchtlicher Menge gewonnen. Es wird die Wolle, wie später besprochen werden soll, durch 2 Operationen gewaschen, durch Entschweissen (Behandeln mit Wasser) und durch Entfetten (Behandeln mit Lösungen von Waschmitteln). Das Entschweissen kann auch am lebenden Tiere geschehen. Beim Entschweissen entsteht das Schweisswasser, eine trübe, milchige, schäumende Flüssigkeit: eine Lösung von Kalisalzen der Fettsäuren, in der ein Teil des Wollfettes (neben Schmutz, Staub etc.), durch die Kaliseifen emulgiert, enthalten ist. Aus diesen Schweisswässern nun lässt sich durch Zusatz von Säuren das Wollfett ausscheiden, da die emulgierende Wirkung der Seifen durch ihre Ueberführung in freie Fettsäuren aufgehoben wird. Dieses Fett ist aber nur schwierig rein zu gewinnen und es werden deshalb die Schweisswässer meist zur Gewinnung von Kalisalzen benutzt. Beim Verdampfen und Glühen hinterlassen sie eine zum grössten Teile aus kohlens. Kalium bestehende Asche, die nur geringe Mengen von Chlorkalium, schwefels. Kalium und kohlens. Natrium enthält.

Die von *Maumené* und *Rogelet* 1859 eingeführte Verarbeitung auf Potasche besteht im Eindampfen und Glühen der durch systematische Laugung der Wollen mit Wasser erhaltenen, möglichst konzentrierten Schweisswässer in Flammöfen, wobei die organischen Stoffe die Verbrennung unterstützen. Das Verfahren gleicht im Wesentlichen der Verarbeitung der Melasseschlempen; nur erhält man gleich von vornherein eine wesentlich reinere, unter Umständen natriumfreie Potasche, deren Reinigung sich auf Lösung, Trennung des Ungelösten und Verdampfen zur Trockne beschränken kann.

Potasche aus Chlorkalium und schwefels. Kalium. Indem nur kurz erwähnt sei, dass man vor Ausbildung der Stassfurter Industrie auch dahin strebte, aus kalihaltigen Gesteinen (Feldspath, Granit etc.) entweder Alaun und daraus Potasche, oder später direkt Potasche resp. Aetzkali darzustellen, sei übergegangen zur Besprechung der Gewinnung von Potasche aus Chlorkalium und schwefels. Kalium. Es sind hier 2 Methoden zu erwähnen, das *Leblanc*'sche und das neuere *Engel*'sche Verfahren.

Das *Leblanc*verfahren ist bereits früher bei Soda ausführlich besprochen und sei bezüglich der Anwendung auf die Potaschefabrikation nur Folgendes angegeben: Das *Leblanc*verfahren wurde 1861 von *Grüneberg* in die Potascheindustrie eingeführt. Verwendet wird sowohl in Stassfurt gewonnenes Chlorkalium (s. sp.), als auch das bei Raffination der Schlempekohle, sowie bei Jodgewinnung etc. als Nebenprodukt abfallende Salz. Das Chlorkalium wird in Sulfatöfen mittelst Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt. Der Prozess erfordert höhere Temperaturen (als für Natriumsulfat), die Gusseisen- und Chamotteteile der Oefen werden stärker angegriffen und es ist ein gewisser Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich. Verwendet werden Muffel- und Flammöfen; letztere haben sich als vorteilhafter erwiesen. — Das Sulfat (100 T.) wird mit 80—90 T. Kalk (statt 80,4) und 40—50 T. Kohle (statt 16,5) zur Ueberführung in Potasche geschmolzen; hierbei finden Hand- und Revolveröfen Verwendung. Dann folgt das Laugen; die Lauge enthält die ähnlichen Verunreinigungen, wie die Rohsodalauge. Beim Verdampfen der carbonisierten Rohlauge kann Ferrocyankalium gewonnen werden; dies ist ziemlich schwer löslich, während das Ferrocyannatrium der Sodafabrikation zu löslich ist, um gewonnen zu werden. Schliesslich wird die eingedampfte Masse calciniert und die so erhaltene rohe Potasche nach Wiederauflösen (unter Hinterlassung von Eisenoxyd etc. und nach Auskrystallisieren von Kaliumsulfat etc.) nochmals eingedampft bis zur Trockne und nochmals calciniert. Diese gereinigte Potasche bildet das fertige Produkt mit ca. 98 % CO^3K^2. — Die beim Laugen der Schmelze hinterbleibenden Potascherückstände (den Sodarückständen entsprechend) werden entschwefelt.

Das neuere *Engel*'sche Potascheverfahren, das übrigens noch in den Versuchsstadien steckt, beruht darauf, dass Chlorkalium bei Gegenwart von kohlens. Magnesium und Wasser mit Kohlensäure behandelt wird. Es entsteht dabei ein in dem Wasser unlösliches Doppelsalz von kohlens. Kalium-Magne-

sium ($KHCO^3 . MgCO^3 . 4H^2O$), während Chlormagnesium in Lösung geht:

$$3MgCO^3 + 2KCl + CO^2 + H^2O = 2MgKH(CO^3)^2 + MgCl^2.$$

Wird das vom Chlormagnesium getrennte Doppelsalz mit Wasser erhitzt, so zerfällt es in kohlens. Kalium, kohlens. Magnesium und Kohlensäure:

$$2MgKH(CO^3)^2 = K^2CO^3 + 2MgCO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Kohlens. Magnesium geht nebst der Kohlensäure in den Betrieb zurück.

Aetzkali. Aehnlich wie bei Aetznatron für dieses erörtert, lässt sich auch aus den Laugen der Potascheschmelze Aetzkali herstellen und erfolgt auch hier die Reinigung der ziemlich unreinen Laugen teils durch Einblasen von Luft in die heisse, konzentrierte Lauge, teils durch Schmelzen mit Salpeter. — Auch electrolytisch wird Aetzkali hergestellt, wovon später die Rede sein wird. — Die Methoden für die Darstellung im Kleinen, Kaustifizieren von Potaschelösung mit Kalk u. s. w. sind hier nicht zu besprechen.

Stassfurter Abraumsalze; Allgemeines. Ehe wir nun zur Besprechung der Stassfurter Kali- und Magnesiaindustrie übergehen, sei einleitend über die dortigen Salzlager und ihre Entstehung Folgendes bemerkt. Die Zusammensetzung des Meerwassers, dessen Verdunstung ja alle Salzlager ihre Entstehung verdanken, ist pag. 424 besprochen: es stellt eine Lösung vor von 3,5 % Gesamtsalzgehalt, an welch letzterem sich neben Chlornatrium (2,7 %) Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze beteiligen. Beim Verdunsten solcher Lösungen scheiden sich selbstverständlich zunächst die schwerstlöslichen Teile, hier neben Gips ein Teil des Chlornatriums aus, während die leichter löslichen Teile, hier neben dem Reste des Chlornatriums besonders die Kalium- und Magnesiumsalze und Chlorcalcium, vorderhand in der Lösung bleiben. Eine solche Salzmutterlauge, aus der ein grosser Teil des Chlornatriums auskrystallisiert ist, haben wir z. B. im Wasser des toten Meeres mit 22,3 % Salzgehalt, dessen Zusammensetzung pag. 425 mitgeteilt ist. Allein kein Meer kann beim Verdunsten direkt ein Salzlager von der Mächtigkeit des Stassfurter Lagers liefern; die Entstehung solch mächtiger Lager ist nur durch Annahme von Salzbuchtenbildung *(v. Baer)* oder Barrenbildung *(Ochsenius)* zu erklären. Die Anwesenheit solcher Barren hindert zwar den Zufluss neuen Seewassers nicht, wirkt aber dahin, dass die ausgeschiedenen Salzmassen dem Becken nicht entführt werden, während die an Salz

entarmte, süsser gewordene Flut hinausgeht, um zu anderer Jahreszeit dem Zutritte neuer Meerwassermengen Platz zu machen. Aehnliche Verhältnisse finden sich nach *v. Baer* im nördlichen Teile der als Kara Boghaz (schwarzer Schlund) bezeichneten Bucht des kaspischen Meeres. Man kann im Stassfurter Steinsalzlager gewissermassen die den jährlichen Absätzen entsprechenden Jahresringe, dünne Anhydritschnüre zwischen 8—9 cm mächtigen Steinsalzschichten, beobachten und hat auf Grund derselben die Dauer der Steinsalzablagerung daselbst auf 10—15 000 Jahre geschätzt; im Sommer fand das Auskrystallisieren des Chlornatriums, im Winter während des stärkeren Wasserzuflusses die Abscheidung von Anhydrid statt.

Alle normalen Steinsalzlager müssten deshalb, wenn man annimmt, dass schliesslich nach Unterbrechung des Wasserzuflusses, hier nach Schluss der Barren, auch Verdunstung der Mutterlaugen stattfand, aus Steinsalz und darüber gelagerten Mutterlaugesalzen bestehen, und wo diese letzteren fehlen, ist die Bildung des Lagers vorzeitig unterbrochen oder es sind diese leichter löslichen Salze durch spätere Hebungen oder Ueberflutungen wieder fortgespült worden. Die Erhaltung des Salzlagers, bezw. der Mutterlaugensalze des sächsisch-thüringischen Beckens, in dem Stassfurt liegt, ist dem Umstande zu danken, dass bald nach der Bildung desselben eine wasserdichte Mergellage als schützende Decke sich überlagerte und späteren Wasserzutritt verhinderte.

Im Stassfurter Lager haben wir zu unterst Steinsalz mit Anhydrit, dann Polyhalit, hierauf Kieserit und zu oberst Carnallit. Oben liegt als schützende Schicht Salzthon, dann folgen Anhydrit und Buntsandsteinschichten. Durch partielle Auslaugung entstand das jüngere Lager von reinerem Steinsalz und wohl auch der Kainit.

Die bis jetzt dort gefundenen Mineralien sind in nachstehender Tabelle angeführt:

A. Sulfate.

Anhydrit $CaSO^4$; Gips $CaSO^4 . 2H^2O$; Glauberit $CaSO^4 . Na^2SO^4$; Krugit $4CaSO^4 . MgSO^4 . K^2SO^4 . 2H^2O$; Polyhalit $2CaSO^4 . MgSO^4 . K^2SO^4 . 2H^2O$; Syngenit $CaSO^4 . K^2SO^4 . 2H^2O$ (oder H^2O); Kieserit $MgSO^4 . H^2O$; Astrakanit $MgSO^4 . Na^2SO^4$ $4H^2O$; Langbeinit $2MgSO^4 . K^2SO^4$; Kainit $MgSO^4 . KCl . 3H^2O$ ($= MgSO^4 . K^2SO^4 . MgCl^2 . 6H^2O$); Schönit $MgSO^4 . K^2SO^4 . 6H^2O$; Reichardtit (Bittersalz) $MgSO^4 . 7H^2O$.

B. Chloride.

Steinsalz NaCl; Sylvin KCl; Sylvinit NaCl . KCl; Hartsalz NaCl . KCl . $MgSO^4$. H^2O; Douglasit 2KCl . $FeCl^2$. $2H^2O$; Carnallit $MgCl^2$. KCl . $6H^2O$; Tachhydrit $CaCl^2$. $2MgCl^2$. $12H^2O$; Bischofit $MgCl^2$. $6H^2O$.

C. Borate.

Boracit oder Stassfurtit $2Mg^3B^8O^{15}$. $MgCl^2$; Eisenstassfurtit $Mg^3B^8O^{15}$. $Fe^3B^8O^{15}$. $MgCl^2$; Ascharit $3Mg^2B^2O^5$. $2H^2O$; Kaliborit $4MgB^4O^7$. $K^2B^4O^7$. $17H^2O$; Hydroboracit $CaMgB^6O^{11}$. $6H^2O$; Pinnoit MgB^2O^4 . $3H^2O$.

Es lassen sich nach *Bischof* im Stassfurter Lager innerhalb der aufgeschlossenen 490 m des Salzlagers vier Abteilungen (Regionen) unterscheiden:

1. Die Anhydrit- oder Steinsalzregion.
2. Die Polyhalitregion.
3. Die Kieseritregion.
4. Die Carnallitregion.

In der 330 m mächtigen Steinsalzregion sind die Steinsalzbänke, wie bereits erwähnt, durch Schnüre von Anhydrit („Jahresringe") getrennt, die indessen kaum 4 % des Steinsalzes ausmachen. Die Anhydritschnüre sind von bituminöser Substanz grau gefärbt; diese hat durch Reduktion des Calciumsulfates zur Bildung von Schwefel geführt. Auch Kohlenwasserstoffe finden sich als Einschlüsse in den Salzen. — Die Polyhalitregion (63 m) enthält im Steinsalz neben Anhydrit und diesen allmählich ersetzend Polyhalit. Auch zeigt sich bereits die Gegenwart von Mutterlaugesalzen; das Steinsalz enthält 0,3—3 % Chlormagnesium. In dieser Region findet sich auch braunrotes, sowie blaues Steinsalz, ferner Schwefel. — Die Kieseritregion (56—75 m) enthält schon mehr Mutterlaugensalze, aber vorwiegend Sulfate, besonders Kieserit, daneben Carnallit. — Die oberste Abteilung, die 25—42 m mächtige Carnallitregion enthält vorwiegend Carnallit, vielfach durch Eisenglimmer rot gefärbt und eine Reihe von Mineralien als mikroskopische Einschlüsse bergend; daneben finden sich Bischofit, Tachhydrit, Sylvin (auch blauer S.), Boracit etc. Der Kainit findet sich in den oberen Schichten als Umwandlungsprodukt (neben Hartsalz, Sylvinit, Schönit etc.).

Zur Geschichte des Stassfurter Lagers sei noch ange-

führt, dass schon im 13. Jahrhundert Salzsolen dort bekannt waren, die im 16. und 17. Jahrhundert Kochsalz lieferten. Durch die preussischen Schächte von der Heydt und Manteuffel wurde 1857 das Steinsalzlager erschlossen; *Rose* und *Rammelsberg* konstatierten den hohen Kaligehalt. Die Salze der oberen Schichten, ursprünglich als unbrauchbar betrachtet und deshalb als abzuräumendes Salz („Abraumsalz") bezeichnet, wurden zuerst von *Frank* 1861, dann von *Vorster* und *Grüneberg* 1864 auf Chlorkalium verarbeitet. — Zu den preussischen fiskalischen Schächten kamen die anhaltischen Schächte in Leopoldshall; jetzt sind 21 fiskalische und private Schächte im Betrieb. Kalirohsalze, deren Förderung, ebenso wie der Verkauf der fertigen Erzeugnisse durch Konvention geregelt ist, finden sich auch in anderen, anschliessenden Gegenden Norddeutschlands bis nach Mecklenburg hinein. Neben den deutschen Vorkommnissen sei noch besonders angeführt das Vorkommen bei Kalusz in Ostgalizien.

Von den Stassfurter Industrien wären hier zu besprechen die Gewinnung von Chlorkalium und Carnallit mit den anschliessenden Nebenindustrien, dann die Verarbeitung des Kainits auf Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat. (Die Gewinnung von Brom aus den Endlaugen der Carnallitverarbeitung, sowie die Gewinnung der Borsäure aus Boracit soll später behandelt werden.)

Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit. Das in Stassfurt auf Chlorkalium verarbeitete Carnallitrohsalz enthält 55—60 % Carnallit, 20—30 % Steinsalz, 12—20 % Kieserit, ferner Anhydrit und Thon. *Pfeiffer* giebt aus Grund der Zusammensetzung von 75 000 t, die zur Verarbeitung gelangten, als Durchschnitt an:

15,7 % Chlorkalium,	0,3 % Chlorcalcium,
21,5 % Chlornatrium,	13,0 % Magnesiumsulfat,
21,3 % Chlormagnesium (einschl.	2,0 % Unlösliches,
0,2 % Brommagnesium),	26,2 % Krystallwasser,

woraus sich berechnen:

58,4 % Carnallit ($KCl . MgCl^2 . 6H^2O$)
21,5 % Steinsalz ($NaCl$)
15,0 % Kieserit ($MgSO^4 . H^2O$)
1,5 % Tachhydrit ($CaCl^2 . 2MgCl^2 . 12H^2O$)
1,6 % Bischofit ($MgCl^2 . 6H^2O$)
2,0 % Anhydrit, Thon, Boracit, Sand und Eisenglimmer.

Das aus dem Verhalten dieser Mineralien, sowie der Löslichkeit

von Chlorkalium und Chlornatrium in Gegenwart von Chlormagnesium sich ergebende Verfahren beruht auf Folgendem:

„Der Carnallit zerfällt in Berührung mit Wasser in Chlorkalium, welches sich in mikroskopisch feinen Krystallen abscheidet, und in eine Lösung von Chlormagnesium, die, begünstigt durch die dabei stattfindende Temperaturerniedrigung, nur wenig Chlorkalium zurückhält. Beim Erhitzen des Gemenges steigt jedoch die Aufnahmefähigkeit für Chlorkalium bedeutend und bei nachfolgender Abkühlung wird der Ueberschuss desselben in grösseren Krystallen abgeschieden, so lange die Menge des anwesenden Chlormagnesiums die des in der Lösung befindlichen Chlorkaliums nicht um das etwa Drei- oder Mehrfache übertrifft. Von diesem Verhältnis ab scheidet sich aus genügend konzentrierten Lösungen mindestens gegen Ende des Erkaltens das Chlorkalium in Verbindung mit Chlormagnesium als Carnallit ab. Die Löslichkeit des Carnallits in konzentrierter Chlormagnesiumlauge ist bei niedriger Temperatur so gering, dass dieses Verhalten das wichtigste Mittel für die Trennung beider an die Hand giebt; ebenso verliert das Chlorkalium als solches mit der Konzentration der Chlormagnesiumlauge bedeutend an Löslichkeit.

Von gleichzeitig vorhandenem Steinsalz wird in der Chlormagnesiumlösung kalt etwas mehr gelöst, als vom Chlorkalium, dagegen steigt seine Löslichkeit im Vergleich zum Chlorkalium in viel geringerem Grade, und da *Precht* bei gleichzeitiger Wasserlösung beider für Chlornatrium mit der Temperaturerhöhung sogar eine Abnahme der Löslichkeit beobachtete, wird bei einer nur geringen Menge vorhandenen Chlormagnesiums wohl ein Gleichbleiben der Löslichkeit für alle Temperaturgrade aufzufinden sein.

Kieserit wird erst nach seinem Uebergange in Bittersalz in Wasser löslich; Zuführung von Wärme erleichtert diesen Vorgang, die Gegenwart von Chlormagnesium hingegen verhindert denselben auch in der Hitze in um so höherem Grade, je konzentrierter dessen Lösung ist.

Die geringen Mengen von Tachhydrit und etwa auch Polyhalit erleiden ebenfalls eine Zersetzung, infolge deren ein Niederschlag von Gips sich bildet, beim Tachhydrit aus dem Chlorcalcium auf Kosten der Schwefelsäure des Kieserits entstanden.

Die als in Wasser unlöslich anzusehenden Anhydrit, Boracit, Thon und Eisenglimmer verhalten sich der Chlormagnesiumlösung gegenüber in gleicher Weise.

Wenn so die unlöslichen Teile und der Kieserit bei der Behandlung des Rohsalzes mit Wasser wenig berührt werden, so findet doch

ein teilweises Freilegen derselben statt. Es hat dieses seinen Grund darin, dass der Anhydrit in Form kleiner Krystalle in regelloser Weise dem Steinsalz, sowie auch dem Carnallit eingelagert ist, während die mehr zusammengehäuften Teilpartikelchen des Kieserits und Boracits (Stassfurtits) von meist löslichen Salzgemischen durchsetzt sind. Durch das mehr oder weniger vollständige Lösen dieser Salzteile werden jene Stoffe dann in schlammig-pulverige Absätze übergeführt." *(Pfeiffer.)*

Aus diesem Verhalten ergeben sich folgende hauptsächliche Verarbeitungsmethoden:

I. Behandlung des Rohsalzes mit heissem Wasser oder Abfalllaugen, die an Chlormagnesium wenig reich sind, in nur für das Chlorkalium genügender Menge: der grössere Teil des Chlorkaliums krystallisiert beim Erkalten der Lösung als solches aus, der Rest wird nach dem Verdampfen als Carnallit gewonnen.

II. Behandlung des Rohsalzes mit einem Ueberschuss heisser chlormagnesiumreicher Lauge: beim Erkalten scheidet sich krystallisierter Kainit ab, der seinerseits durch Behandlung mit kaltem Wasser nach Methode III. oder auch durch heisses Lösen mittels Wasser in Chlorkalium und Chlormagnesium zerlegt wird.

III. Behandlung des Rohsalzes mit einer nur für die Zerlegung des Carnallits genügenden Menge kalten Wassers oder geeigneter Laugen: das Chlorkalium scheidet sich als Schlamm in der Form mikroskopischer Krystalle ab, die mechanisch von der Flüssigkeit und den gröberen oder spezifisch schwereren Teilen getrennt werden müssen.

Zur Zeit arbeitet man in den meisten Fabriken nach einer Modifikation der Methode I, die hier näher besprochen werden soll; die Grundlagen für die Zersetzung des Carnallits waren bereits in den Arbeiten *Balard's* über Meersalzmutterlaugen (vgl. pag. 427) gegeben, auch wurde die Gewinnung von Kalisalzen aus Salinenmutterlaugen in Schönebeck und Artern teilweise schon seit Beginn des laufenden Jahrhunderts betrieben.

Ausführung des Verfahrens. Die jetzt übliche Modifikation des Verfahrens besteht darin, statt des Wassers Mutterlauge zur Lösung zu verwenden, die vom Rückstande getrennte Lösung aber vor dem Absetzen in geeignetem Grade mit Wasser zu verdünnen, um auch gegen Ende des Erkaltens eine Abscheidung von Carnallit zu verhindern. Das zerkleinerte Rohsalz wird unter Zufuhr von Wärme mit einer nur für die Lösung des Carnallits genügenden Menge eines Laugengemisches behandelt. Die klar abgezogene Lösung lässt beim Erkalten den grössten Teil des Chlorkaliums als solches auskrystallisieren; vom

Waschen oder Aufkochen des Rückstandes und Schlammabsatzes herrührende Laugen, sowie weitere Abfalllaugen dienen für die nächste Löseoperation. Die Mutterlauge vom auskrystallisierten Chlorkalium (erste Mutterlauge) wird so weit verdampft, dass alles noch darin vorhandene Chlorkalium beim Erkalten als Doppelsalz (Carnallit) auskrystallisiert. Die hievon abgehende Mutterlauge, auch Endlauge oder Chlormagnesiumlauge genannt, wird beseitigt, das Doppelsalz aber durch Lösen in Wasser in sich ausscheidendes Chlorkalium und eine das Chlormagnesium enthaltende Mutterlauge (zweite Mutterlauge, auch Raffinatmutterlauge genannt) zersetzt, welch letztere meist mit zur Verdampfung gelangt. Das zuerst auskrystallisierte Chlorkalium, sowie das aus dem Doppelsalz erhaltene wird durch Abdecken noch im Reingehalte erhöht, darauf getrocknet oder calciniert.

Wir haben also 6 Operationen zu unterscheiden:

1. Bereitung und Trennung der Rohlösung.
2. Abscheidung des beim Abkühlen auskrystallisierenden Chlorkaliums.
3. Verdampfung der Mutterlauge zur Krystallisation des Doppelsalzes.
4. Trennung und Aufbereitung des Carnallitdoppelsalzes.
5. Reinigung beider Sorten Chlorkalium durch die Deckoperation.
6. Fertigstellen des Chlorkaliums durch Calcination oder Trocknen.

Betrachten wir sie der Reihe nach näher!

1. Die Bereitung der Lösung aus dem Rohsalze, die wichtigste der Operationen, verläuft im Allgemeinen um so günstiger, in je kürzerer Zeit die Fertigstellung der Lösung erfolgt, und je weniger hiebei die Nebensubstanzen, wie der Kieserit, angegriffen werden. Früher geschah die Zerkleinerung des Rohsalzes vielfach mittelst lang gestielter Hämmer (Steinklopferhämmer) bis etwa zur Faustgrösse; dies gestattete, die grösseren Stücke von Steinsalz vor der Lösung auszusuchen, ebenso die Boracitknollen auszulesen. Jetzt geschieht die Zerkleinerung allgemein mittelst Maschinen, durch sog. Steinbrecher verschiedenen Systems und durch Salzmühlen nach dem System der Kaffeemühlen. Dann gelangt das Salz in die Lösekessel oder Lösekästen. Diese sind meist cylindrisch gestaltet, 3—4 m hoch und 1,5—2 m weit, sie fassen 30—60 cbm Lösung und 3—5 t Salz. Sie sind aus Blech hergestellt, mit Holz ausgekleidet, um die Wärmestrahlung zu vermindern, und haben über dem eigentlichen Boden noch einen zweiten durchlochten Boden, unter den Dampf eingeführt wird. Entweder sind beide Böden geneigt *(Schultze)* oder der Lochboden ist

gerade, der untere Boden geneigt *(Lindemann & Co.)*; ferner sind sie zur Entleerung der Lösung und des hinterbleibenden Schlammes geeignet eingerichtet. Statt des Wassers bedient man sich zum Lösen der Laugen früherer Operationen (s. o.). Den Kessel füllt man reichlich zur Hälfte mit der Lauge und beginnt mit dem Eintragen des Salzes erst, nachdem die Flüssigkeit durch Dampf zum Kochen gebracht ist; es wird so die mit der Lösung des Carnallits verbundene Temperaturerniedrigung durch die Wärme des Dampfes ausgeglichen, ferner das Rohsalz durch die spezifisch schwerere Lauge mehr gelockert. Man arbeitet jetzt vielfach mit 0,1—0,2 Atm. Druck in geschlossenen Kesseln; durch den Deckel hindurch geht dann z. B. ein weites, eisernes Rohr zum Eintragen des Salzes. Die Bestimmung der Rohsalzmenge geschah beim Arbeiten in offenen Kesseln und geschieht auch jetzt nur annähernd dem Gewicht nach; es wurde in die erhaltene Rohlauge so lange Rohsalz eingetragen, bis die Flüssigkeit nahezu die gewünschte Dichte zeigte. Unter weiterem Kochen rührte man um; stieg hiebei die Dichte nicht von selbst genügend, so wurden successive kleine Mengen Rohsalz nachgegeben. Man sättigte damals die Lösung auf 32,5—34,5° B. (1,284—1,307 spez. Gew., kochend, bei 118—119° ausgeschöpft und im trüben Zustande gewogen). Höher zu sättigen, fand man nicht wünschenswert, da die Erschöpfung des Rohsalzes mangelhaft blieb und auch das Chlorkalium später nicht hübsch krystallisierte, sondern als feinkörniges, durch Verunreinigung mit Carnallit schlammig sich absetzendes Salz erhalten wurde. Diese Uebelstände sollen bei der gegenwärtigen Fabrikationsmethode, wobei unter Anwendung von Mutterlauge die Lösung meist auf 35—37° B. (1,313—1,337 sp. G.) gebracht wird, durch das nachträgliche Verdünnen mit Wasser vermieden werden. Die Dauer einer Löseoperation darf bei geschlossenen Kesseln von Beginn des Salzeintragens an ½ Stunde nicht überschreiten, während man früher bei offenen Kesseln unter 40—45 Minuten nicht auskam. Die fertige Lösung lässt man noch trübe in ein Gefäss mit Senkheber ablaufen, wo sie ein bis zwei Stunden absitzen muss, ehe sie in die Krystallisiergefässe abgelassen werden kann. — Der Löserückstand wurde häufig auf Halden gestürzt und diente grösstenteils als Material für die Glaubersalzfabrikation; jetzt wird er in die Gruben zurückgebracht und als Versatzmaterial in die beim Abbau der Rohsalze entstehenden Hohlräume geschüttet. Aus dem durch das Klären zu trennenden Löseschlamm, der hauptsächlich aus schlammig aufgeweichtem Kieserit besteht, wird noch durch Nutschen oder Filterpresse die eingeschlossene Lauge entfernt.

Das Rohsalz hinterlässt etwa 26—30 % nassen Löserückstand, dessen Zusammensetzung in trocknem Zustande nach *Pfeiffer* aus folgenden Analysen zu ersehen ist, von denen I sich auf Rückstand von der früheren Fabrikation, II und III auf solche neuerer Fabrikation beziehen.

	I.	II.	III.
Chlorkalium	5,25 %	3,0 %	2,2 %
Chlornatrium	47,00 „	45,0 „	54,8 „
Chlormagnesium	3,85 „	2,0 „	2,5 „
Magnesiumsulfat	29,25 „	38,0 „	22,9 „
Calciumsulfat	2,15 „	0,7 „	1,8 „
Unlösliche Teile	6,00 „	5,3 „	5,0 „
Gebundenes Wasser	6,50 „	6,0 „	10,8 „
	100,00 %	100,0 %	100,0 %

Ueber die Zusammensetzung der Löseschlämme (Klärschlämme) geben folgende Analysen Aufschluss:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlorkalium	3,8 %	9,3 %	12,8 %	15,2 %	16,7 %	15,50 %
Chlornatrium	12,9 „	8,6 „	15,4 „	42,7 „	46,7 „	50,90 „
Chlormagnesium	4,2 „	4,9 „	11,0 „	13,3 „	9,7 „	8,63 „
Magnesiumsulfat	56,9 „	45,4 „	47,7 „	9,2 „	10,4 „	8,62 „
Calciumsulfat	2,4 „	5,8 „	2,0 „	6,4 „	4,7 „	5,10 „
Unlösliche Teile	6,6 „	8,0 „	5,1 „	6,7 „	5,3 „	4,72 „
Magnesia	1,3 „	4,4 „	—	—	—	—
Wasser	11,9 „	13,6 „	6,0 „	6,5 „	6,5 „	6,53 „
	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,00 %

(Die Schlämme I und II sind neueren Datums, bei der Verarbeitung von Neustassfurter Salz gewonnen, und zwar bildet der Kieseritschlamm I den beim Durchlaufen des ersten Absatzkastens hinterbliebenen schwereren Rückstand, II den weiteren Absatzschlamm mittelst einer Filterpresse ohne Auslaugung gewonnen. III entstammt der älteren Fabrikation und wurde mittelst der Nutschpumpe abgesaugt. Die 3 letzten Analysen rühren von einer vergleichsweisen Verarbeitung von 3 Rohsalzarten her — IV von Neustassfurt, V von Stassfurt, VI von Leopoldshall — welche in der Fabrik von *Fr. Müller* in Leopoldshall durch *Winkler* auf Wunsch der Salzwerke im Juni 1879 angestellt wurde und bei IV 10,12 %, bei V 6,2 % und bei VI 5,63 % des Rohsalzes an Klärschlamm ergab. Die Wassergehalte sind bei III—VI auf Trockensubstanz berechnet.)

2. Die nun zur Abscheidung des Chlorkaliums kommenden Rohlösungen enthalten

Chlorkalium	8—14 %
Chlornatrium	4—8 „
Chlormagnesium	15—25 „
Magnesiumsulfat	1,5—5 „

Die klare Rohlösung fliesst den Krystallierkästen zu, die bis nahe zum Rande damit angefüllt werden. Diese sind geradwandige eiserne Gefässe von 4—8 cbm Inhalt, deren Länge und Breite ihre Tiefe mindestens dreimal übertrifft. In flachen Kästen erfolgt die Abscheidung des Chlorkaliums schneller, aber die Krystalle werden kleiner. In diesen Kästen bleiben die Lösungen 2—3 Tage, bis sie auf 20—25° erkalten. Die Abkühlung der Lauge geht im Anfange sehr rasch vor sich und das auskrystallisierende Salz fällt meist zu Boden, wobei es die Unreinigkeiten mit niederreisst. Da es auch chlornatriumreicher ist, trennt man es als Bodensalz zuweilen von dem später auskrystallierenden reineren Wandsalz. Das Bodensalz enthielt früher 55—60 % ClK, das Wandsalz 65—70 %. Man verwendet deshalb jetzt oft tiefere Kästen. Das Gemenge von Wandsalz und Bodensalz, das sog. erste Produkt, enthält

Chlorkalium	64 —69	%
Chlornatrium	28 —22	„
Chlormagnesium	7,5— 8,5	„
Magnesium- und Calciumsulfat	0,5— 0,5	„
	100,0 100,0	%

3. Die vom ersten Produkt getrennte Lauge, die sog. erste Mutterlauge wird, soweit sie nicht zum Lösen dient, nun zur Gewinnung des künstlichen Carnallits verdampft. Analysen dieser Mutterlaugen ergaben folgende Resultate

	I. Frühere Arbeit	II. Gegenwärtige Arbeit
Bei 20° C. =	31°,5 B (1,273 sp. G.)	32° B (1,279 sp. G.)
Chlorkalium	5,50 %	4,50 %
Chlornatrium	3,80 „	3,20 „
Chlormagnesium	19,90 „	22,80 „
Magnesiumsulfat	2,70 „	2,15 „
Wasser	68,10 „	67,35 „
	100,00 %	100,00 %

Die Laugen werden in Koffer- oder Sattelpfannen oder in Pfannen mit Flammröhren, in denen die heissen Feuergase zirkulieren, auf 36° B. (1,325 sp. G.) konzentriert, wobei sich über der Flüssigkeit ein Niederschlag von Chlornatrium und Magnesiumsulfat bildet und der Siede-

punkt auf 123 ° steigt. Dann lässt man die Lösung in Krystallierkästen abfliessen; in den Pfannen bleibt ein 5—10 % betragender Rückstand von sog. Bühnensalz zurück, das als Düngersalz verwendet wird und folgende Zusammensetzung zeigt:

	I. Aeltere Methode	II. Neuere Methode
Chlorkalium	12,3 %	6,8 %
Chlornatrium	56,1 „	66,0 „
Chlormagnesium	12,0 „	10,0 „
Magnesiumsulfat	9,2 „	7,2 „
Wasser	10,4 „	10,0,
	100,0 %	100,0 %

4. Die in die Krystallisierkästen gezogene klare Garlauge zeigt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Chlorkalium	6,05 %	5,55 %
Chlornatrium	3,30 „	1,95 „
Chlormagnesium	28,75 „	25,62 „
Magnesiumsulfat	2,59 „	3,03 „
Wasser	59,31 „	63,85 „
	100,00 %	100,00 %

(I. zeigte bei 110° C. 35°5 B. = 1,319 sp. Gew.)

Binnen 3—4 Tagen ist die Lauge abgekühlt und hat einen Anschuss von Carnallit („Doppelsalz“) angesetzt, der durch die Zusammenhäufung seiner rhombischen Krystalle zu fingerlangen, spiessig zulaufenden Aggregaten von dem die Wand in mehr gleichmässiger Schicht überziehenden Chlorkalium leicht zu unterscheiden ist.

Ein der neueren Fabrikation entsprungener Carnallit, Gemenge von Boden- und Wandsalz, zeigte die Zusammensetzung I (reiner Carnallit = III):

	I.	II. Davon dem Carnallit zugehörig	III. Reiner Carnallit
Chlorkalium	19,00 %	19,00 %	26,88 %
Chlormagnesium	28,66 „	24,19 „	34,20 „
Wasser	37,78 „	27,49 „	38,92 „
Chlornatrium	8,89 „	—	—
Magnesiumsulfat	3,61 „	—	—
Calciumsulfat	2,06 „	—	—

Die Zusammensetzung der Endlaugen zeigen für ältere (I) und neuere (II) Fabrikation die folgenden Analysen:

	I. 35°,5 B. (1,319 sp. G.)	II. 35° B. (1,315 sp. G.)
Chlorkalium	1,25 %	1,20 %
Chlornatrium	0,95 „	1,20 „
Chlormagnesium	29,50 „	28,05 „
Brommagnesium	0,30 „	0,31 „
Magnesiumsulfat	2,22 „	3,10 „
Wasser	65,78 „	66,14 „
	100,00 %	100,00 %

Die bei der Verarbeitung von 10000 kg Rohsalz abfallende Endlauge beträgt 5—7 cbm und wird meistens auf Brom verarbeitet.

Der Carnallit wird gelöst zur Dichte von 31° B. (1,268 sp. G.), die Lösung durch Zusatz von etwas Kalkmilch vom Eisen befreit und dann in Krystallisierkästen gezogen. Zwei Doppelsalzlösungen (von 31° B.) zeigten hiebei die Zusammensetzung

	I.	II.
Chlorkalium	12,54 %	11,26 %
Chlornatrium	3,50 „	5,36 „
Chlormagnesium	18,50 „	16,63 „
Magnesiumsulfat	0,89 „	2,20 „
Wasser	64,57 „	64,55 „
	100,00 %	100,00 %

Nach 3—4 Tagen ist das Chlorkalium („zweites Produkt") auskrystallisiert und wird von der Lauge getrennt. Diese „zweite Mutterlauge" oder „Raffinatmutterlauge" hat etwa 30° B. = 1,257 sp. G. und folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Chlorkalium	4,36 %	3,18 %
Chlornatrium	2,04 „	6,17 „
Chlormagnesium	22,48 „	19,09 „
Magnesiumsulfat	1,15 „	1,57 „
Wasser	69,97 „	69,99 „
	100,00 %	100,00 %

Dieselbe wird meist bei Verdampfung der „ersten Mutterlauge" beigefügt.

5. Das zweite Produkt zeigt in frischem und wasserfreiem Zustande etwa folgende Zusammensetzung:

	Bodensalz		Wandsalz	
	abgetropft	wasserfrei	abgetropft	wasserfrei
Chlorkalium	67,0 %	77,38 %	80,2 %	89,02 %
Chlornatrium	13,7 „	15,82 „	7,0 „	7,77 „
Chlormagnesium	5,3 „	6,11 „	2,6 „	2,88 „
Magnesiumsulfat	0,6 „	0,69 „	0,3 „	0,33 „
Wasser	13,4 „	—	9,9 „	—
	100,0 %	100,00 %	100,0 %	100,00 %

Da die Löslichkeit des Chlorkaliums in niedriger Temperatur im Vergleich zu der des Chlornatriums bedeutend abnimmt, kann man durch *Decken* (Auswaschen) mit Wasser oder Laugen das Chlorkalium anreichern, was in geeigneten Holzbottichen geschieht. Früher wurde das im Deckbottich möglichst hoch aufgefüllte Chlorkalium meist sofort mit Wasser abgespritzt und dann (bis zu dreimal) mit Wasser gedeckt. Da hier viel Chlorkalium wieder in Lösung ging, wird jetzt fast allgemein das erste Abspritzen und erste Decken mit Lauge von einer vorhergehenden Deckoperation (*Decklauge*) vorgenommen, öfters kommt dieselbe sogar ein zweites Mal zur Verwendung. Nachfolgende Analysen zeigen die Wirkung des Deckens mit Wasser:

Erstes Produkt (Wand- und Bodensalz gemengt).

	Ungedeckt		Gedeckt	
	abgetropft	calciniert	einmal	zweimal
Chlorkalium	54,6 %	62,4 %	73,4 %	82,0 %
Chlornatrium	25,9 „	29,8 „	22,2 „	15,3 „
Chlormagnesium	3,7 „	4,2 „	1,8 „	0,5 „
Magnesiumsulfat	1,6 „	1,8 „	0,8 „	0,4 „
Unlösliche Teile	0,3 „	0,4 „	0,3 „	0,3 „
Wasser	13,9 „	1,4 „	1,5 „	1,5 „
	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %

Zweites Produkt (Wand- und Bodensalz gemengt).

	Ungedeckt		Gedeckt	
	abgetropft	calciniert	einmal	zweimal
Chlorkalium	70,90 %	79,58 %	91,25 %	97,60 %
Chlornatrium	11,50 „	12,90 „	6,70 „	1,25 „
Chlormagnesium	4,92 „	5,52 „	0,20 „	0,12 „
Magnesiumsulfat	0,45 „	0,50 „	0,35 „	0,20 „
Unlösliche Teile	0,08 „	0,13 „	0,15 „	0,15 „
Wasser	12,15 „	1,37 „	1,35 „	0,68 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Abgelaufene *Decklaugen*.

	Des ersten Produktes		Des zweiten Produktes	
	erste	zweite	erste	zweite
Chlorkalium	8,5 %	11,5 %	8,17 %	13,59 %
Chlornatrium	15,0 „	15,3 „	11,30 „	11,81 „
Chlormagnesium	4,8 „	1,9 „	9,87 „	3,30 „
Magnesiumsulfat	1,2 „	0,8 „	0,56 „	0,20 „
Wasser	70,5 „	70,5 „	70,10 „	71,10 „
	100,0 %	100,0 %	100,00 %	100,00 %

Niedergrädige Produkte, deren Reinigung durch Decken nicht mehr praktisch ist, werden, soweit sie nicht für Zwecke der Landwirtschaft Verwendung finden, durch Umkrystallisieren gereinigt.

6. Das so gedeckte Chlorkalium wird nach dem Ablaufen der Lauge in Schuppen, sog. Lecken gebracht, wo noch etwas Lauge abfliesst. Lufttrocken hält es dann noch 7—9 % Wasser; durch Zentrifugieren kann es auf etwa 5 % entwässert werden. Hierauf folgt zuweilen ein Trocknen auf durch Abdampf erhitzten Trockentischen, was den Wassergehalt auf 2 % abmindert. Meist wird das Salz in Flammöfen calciniert oder in den sog. *Thelen*'schen Trockenapparaten (vgl. pag. 444) getrocknet. — Einige Analysen fertiger Produkte seien hier nach *Pfeiffer* mitgeteilt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlorkalium	80,85	89,78	82,00	96,5	84,30	98,58 %
Chlornatrium	16,25	8,10	16,00	2,0	12,98	0,22 „
Chlormagnesium	0,20	0,10	0,40	0,2	0,19	0,07 „
Magnesiumsulfat	0,59	0,33	0,30	0,2	0,10	0,12 „
Calciumsulfat	0,18	0,27	0,25	0,3	0,22	0,24 „
Unlösliche Teile	0,33	0,32	0,15	0,2	0,23	0,31 „
Wasser	1,60	1,10	0,90	0,6	1,98	0,46 „
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00 %

(I und II stammen von Stassfurter Chlorkalium, das *Pfeiffer* 1869 in Frankreich auf Potasche verarbeitete; III und IV entsprechen der Zusammensetzung des 1873 von der Stassfurter chem. Fabrik hergestellten Salzes; V und VI wurden 1884 in einer Fabrik gewonnen, deren Rohsalz zur Zeit reich an Thon und Tachhydrit war.)

Verarbeitung der Abfälle. Von den Abfallprodukten obiger Industrie dient

1. Der Löserückstand: zur Gewinnung des Kieserits, der seinerseits als Rohmaterial für die Fabrikation des Bittersalzes auftritt; zur Darstellung des Glaubersalzes; als Zusatz bei der Herstellung ordinärer Glassorten.
2. Die Endlauge oder Chlormagnesiumlauge: zur Bereitung des festen Chlormagnesiums, sowie der Magnesia und des Magnesiacementes; zur Fabrikation des Broms.
3. Der Löseschlamm oder Klärschlamm zur Herstellung von Düngesalzen.

Zu 1 und 2 sei Folgendes ausgeführt:

1. Da Kieserit, $MgSO^4 . H^2O$, erst nach seinem Uebergange in Bittersalz, $MgSO^4 . 7H^2O$, in Wasser löslich wird und Dank der Gegenwart des Chlormagnesiums beim Kochen des Rohsalzes unverändert bleibt, kann er — wenigstens aus dem frischen Löserückstande — durch ein mit Absieben verbundenes Schlämm-

verfahren gewonnen und von den sonstigen unlöslichen Teilen getrennt werden. Der so gewonnene Kieserit kommt als dickbreiige Masse in oben und unten offene Formen, in denen er rasch unter Wasserbindung zu sog. Blockkieserit erhärtet. Man erhält ca. 10 % des Rohsalzes als Blockkieserit. Je nach dem mehr oder weniger sorgfältigen Waschen und Trennen von den unlöslichen Teilen schwankt der Gehalt an diesen, sowie an Kochsalz, und bei längerem Lagern ist es der Wassergehalt, der bedeutend zunimmt. In guter Ware, bei welcher öfters Garantie auf einen Gehalt von 60 % Magnesiumsulfatgehalt geleistet wird, beträgt das Kochsalz selten über 2 % und die unlöslichen Teile meist zwischen 8—12 %. Soll er gemahlen werden, so ist er im Flammofen durch Calcination vom grössten Teile des Wassers zu befreien. Nachstehend die Analyse zweier Sorten frischen und calcinierten Kieserits:

	Frisch		Calciniert	
	I.	II.	I.	II.
Magnesiumsulfat	60,20 %	58,0 %	81,5 %	77,8 %
Chlornatrium	1,55 „	2,1 „	2,1 „	2,7 „
Unlösliche Teile (namentlich Anhydrit)	10,63 „	13,5 „	14,4 „	17,0 „
Wasser	27,62 „	26,4 „	2,0 „	2,5 „
	100,00 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %

(Bei I und II beträgt die Wasserzunahme 2—3 Molecule.)

Der meiste Kieserit dient zur Herstellung von Bittersalz. Man kann entweder den Blockkieserit (bei über 160 °) calcinieren, wobei er sein Krystallwasser abgiebt und in Wasser leicht löslich wird, oder ihn mit Wasser bei direktem Dampf kochen, wodurch er allmählich in Bittersalz übergeht, oder aber ihn mit der Mutterlauge der Bittersalzfabrikation übergiessen, aus der er Krystallwasser aufnimmt und in Bittersalz übergeht. Der löslich gemachte Kieserit wird mit Hilfe von Dampf zu einer Lauge von 32—36 ° B. (1,279—1,325 sp. G.) gelöst; die Lauge kommt nach Klärung (durch Absetzen) zur Krystallisation. Das Salz wird zentrifugiert oder in einer Trockenstube getrocknet.

Ein anderer Teil des Löserückstandes dient zur Herstellung von Glaubersalz, das bei Umsetzung des Magnesiumsulfates mit dem gleichzeitig vorhandenen Chlornatrium in der Kälte entsteht, wie dies bereits früher bei Besprechung der Verarbeitung der Meerwassermutterlaugen, bezw. des „sel mixte“ (pag. 427) besprochen wurde. Den wichtigsten Punkt der Fabrikation bildet die Lösung des Rückstandes. Hiezu werden Holzbottiche verwendet mit einem 10 cm über dem eigentlichen Boden liegenden Lochboden; letzterer wird mit Jutestoff ausge-

legt, nun der Rückstand eingefüllt und mit 40—50° warmem Wasser übergossen. Die Lösung gelangt mit etwa 33° Wärme und 31—33° B. (1,268—1,29 sp. G.) in die Krystallisierkästen; sie hat die Zusammensetzung:

Magnesiumsulfat	8—12 %
Chornatrium	16—23 „
Chlorkalium	1—2 „
Chlormagnesium	2—3 „
Wasser	65—66,5 „

Sie setzt sich in den Kästen in der Kälte in der früher besprochenen Weise in der Art um, dass Glaubersalz auskrystallisiert, das durch Decken und Umkrystallisieren gereinigt und dann zum grössten Teile calciniert wird.

Die chlormagnesiumhaltige Lauge enthält immer noch 5—7 % Magnesiumsulfat.

2. Die Darstellung des Chlormagnesiums geschieht in den Chlorkaliumfabriken immer nur durch Verdampfen der Endlauge; wird diese auf 41—42° B. (1,388—1,401 sp. G.; kochend gewogen) eingedampft, so gesteht nach dem Erkalten die ganze Masse zur strahligen Krystallmasse von nahezu der Zusammensetzung des krystallisierten Chlormagnesiums, $MgCl^2 . 6H^2O$. — Das sog. geschmolzene Chlormagnesium ist ein wasserärmeres Produkt, das aus obigem durch Calcinieren und Schmelzen erhalten wird. Die Masse darf nicht viel Wasser hiebei abgeben, da sie sonst unter Abgabe von Salzsäure sich zersetzt. Soll weiter entwässert werden, so gelingt dies, bis fast zum wasserfreien Zustande, in einem Vacuum, wenn die Temperatur des eingegebenen krystallisierten Salzes immer unter dem jeweiligen Schmelzpunkte der Masse bleibt. — Die Zusammensetzung des rohen Chlormagnesiums ist etwa die folgende:

Lauge verdampft	„krystallisiert“ bis 41 ° B.	„geschmolzen“ bis 45 ° B.
Chlormagnesium	45,74 %	51,05 %
Chlorkalium	1,35 „	1,38 „
Chlornatrium	0,25 „	0,27 „
Magnesiumsulfat	0,15 „	0,10 „
Wasser	52,51 „	47,20 „
	100,00 %	100,00 %

Ueber die beabsichtigte Verwendung des Chlormagnesiums zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor, die von grösster Wichtigkeit wäre, soll später gesprochen werden. — Ueber Magnesiacement vgl. pag. 319!

Die Verarbeitung der Endlaugen auf Brom wird bei Brom gezeigt werden.

Verarbeitung von Kainit auf Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat. Der Kainit, $K^2SO^4 . MgSO^4 . MgCl^2 . 6H^2O$, wird zum grösseren Teil direkt als Düngesalz verwertet; ein Teil dient zur Gewinnung von Kaliummagnesiumsulfat und Kaliumsulfat.

Kainit wird durch Wasser in Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium zerlegt; es wäre also nur das erstere Salz abzuscheiden. Der rohe Kainit enthält aber viel Carnallit, Steinsalz etc., so dass der Gehalt an Kaliumsulfat meist nur 22—25 % beträgt; das Steinsalz ist nun sehr schwer aus dem Sulfat zu entfernen, was Aufgeben der von *Grüneberg* (1862) angeregten Versuche in dieser Richtung zur Folge hatte. Auch durch Umsetzung von Kieserit mit Chlorkalium wollte *Grüneberg* Schönit ($K^2SO^4 . MgSO^4 . 6H^2O$) darstellen. — Jetzt sind zur Verarbeitung von Kainit drei Verfahren im Gebrauch.

1. Nach dem von *Borsche* und *Brünjes* herrührenden Verfahren der vereinigten Fabriken zu Leopoldshall wird kalt eine gesättigte Kainitlösung hergestellt, hiezu lässt man von unten eine warme magnesiumsulfathaltende Lösung (von der vorhergehenden Arbeit) zufliessen oder nimmt die Erhitzung auf 80° durch Dampf im Lösegefässe vor. Die nach kurzem Stehen gesättigte Lösung von 37° B. (1,337 sp. G.) wird nach dem Klären in Krystallisierkästen gelassen und ergiebt einen möglichst wenig zersetzten Schönit. Zu dem warmen Salzrückstande zugelassenes Wasser (von etwa 30°) löst rasch den Rest des Kainits und giebt eine nur kalt gesättigte Lösung von 32° B. (1,278 sp. G.), die für die nächste Operation als Löseflüssigkeit dient. Von der Schönitkrystallisation wird das Wandsalz durch Decken mit Wasser auf Kaliummagnesiumsulfat verarbeitet, aus dem Bodensalz durch Waschen mit genügenden Mengen warmen Wassers ein an Kaliumsulfat reicheres Produkt gewonnen.

2. Nach dem Verfahren von *Dupré* und *Hake* wird in der Stassfurter chem. Fabrik (vormals *Vorster & Grüneberg*) gemahlener Kainit bei 20—25° mit kalt gesättigter Bittersalzlauge in einem Bottich mit Rührwerk zerrieben und so unter Entfernung des Chlormagnesiums (und Chlornatriums) in Schönit übergeführt. Es geht hiebei jedoch ⅓ des Kaliumsulfates in die Lösung über. Anstatt der Bittersalzlösung hat man auch eine Chlor-

natriumlösung angewendet, welche den Schönit löst und grösstenteils unverändert wieder auskrystallisieren lässt.

3. Nach dem Verfahren von *Precht* wird Kainit in einem Doppelkessel bei einem Drucke von 2—4 Atm. (also bei 121—145° C.) durch Lauge der eigenen Arbeit zerlegt und so binnen ½ Stunde nach der Gleichung

$$3(K^2SO^4 . MgSO^4 . MgCl^2) = 2(K^2SO^4 . 2MgSO^4) + 2KCl + 2MgCl^2$$

in ein neues Doppelsalz $K^2SO^4 . 2MgSO^4 . H^2O$ übergeführt. Der Kainit befindet sich hiebei in einem rotierenden Siebcylinder des oberen Kessels, die Lauge mit den darin befindlichen Kryställchen des Doppelsalzes gelangt in den unteren Kessel, aus der dies mittelst einer Schnecke ausgeworfen wird. Das Salz wird, zur besseren Reinigung von Chlornatrium, mit seiner Lauge durchgerührt und mit ungenügenden Mengen Wassers gewaschen; dabei geht ein Molecul $MgSO^4$ mit in Lösung und hinterbleibt $K^2SO^4 . MgSO^4$, das calciniert und gemahlen wird. Die vom Doppelsalz abgeheberte Lauge geht zur Chlorkaliumfabrikation. — Das so dargestellte Kaliummagnesiumsulfat enthält:

Kaliumsulfat	48—52 %
Magnesiumsulfat	32—36 „
Wasser	3—12 „
Chlornatrium	1—5 „
Gips und Unlösliches	0,2—5 „

Durch Umsetzung einer Lösung des Kaliummagnesiumsulfates mit Chlorkalium wird es in Kaliumsulfat übergeführt; es löst sich das Chlorkalium auf und scheidet sich Kaliumsulfat aus.

Chlorkaliumgewinnung aus Sylvin zu Kalusz. Im Anschlusse an die Besprechung der Stassfurter Industrie einige Worte über die infolge ungünstiger Verhältnisse aufgegebene Gewinnung von Chlorkalium aus Sylvin zu Kalusz. Das Rohmaterial war ein mit Thon, Anhydrit und Gips verunreinigtes Gemenge von Sylvin (KCl) und Steinsalz. Durch Handscheidung resultierte für die Chlorkaliumgewinnung ein Produkt, welches einzeln bis zu 30 %, im grossen Durchschnitt aber 24 % Chlorkalium und neben letzterem 26 % Chlornatrium enthielt. Das beim Gattieren zurückgebliebene, geringhaltige Produkt mit 10—12 % Chlorkalium neben 38—40 % Chlornatrium wurde durch methodisches Auslaugen in grossen Holzkästen auf Siedesalz verarbeitet, wobei das in den Mutterlaugen sich anhäufende Chlorkalium ebenfalls noch zu Gute gemacht wurde.

Das reichere Erz (s. o.) wurde zerkleinert und systematisch

mit erhitzter Lauge von der letzten Arbeit gelaugt; die Lösung ging zwischen den einzelnen Laugekästen durch Kochgefässe, um sie immer wieder zu erhitzen. Die in die Krystallisierkästen abfliessende Lauge enthielt nach *Frank* im Durchschnitt 15 % Chlorkalium und 17,4 % Chlornatrium, nach dem Auskrystallisieren aber im Sommer 11,5 % ClK und 20,6 % NaCl, im Winter hingegen 7,2 % ClK und 22,7 % NaCl. Die beim Ablaugen der jeweilig ausgeschalteten Lösekästen gewonnenen dünnen Laugen wurden nebst einem Teile der aus den Krystallisierkästen abgelassenen Mutterlauge dem Reservoir für Löselauge zugeführt, während die übrige Mutterlauge dem Sudhause für die Darstellung von Siedesalz zugeführt wurde. Das hier gewonnene Kochsalz wurde frisch gezogen und heiss mit Salzsole gedeckt, wodurch es fast völlig vom geringen Chlorkaliumgehalt befreit wurde. Den Siedeprozess trieb man nur bis zu einer Konzentration der Lauge von 28—29 ° B. (1,236—1,246 sp. G.), liess die klar abgesetzten Laugen ebenfalls in die Krystallisierkästen ab und dort schied sich wieder Chlorkalium aus. — In beiden Fällen wurde das Produkt der Krystallisation in eine obere und eine untere, den Wandungen anhaftende Schicht getrennt. Letztere, das schmutzige Nebensalz enthielt in trocknem Zustande 40—70 % Chlorkalium; fand früher als Düngesalz Verwendung. Die obere Schicht hatte calciniert 85—95 % ClK. — Später wurde die Aufarbeitung dieses Nebensalzes derart vorgenommen, dass man mittelst desselben Lösegefässe mit Siebböden beschickte, über welche man die für die Krystallisierkästen bestimmte Lauge laufen liess, bevor sie in jene gelangte. Hiedurch wurde nochmals Filtration bewirkt und ging noch Austausch von Chlornatrium gegen Chlorkalium vor sich, welcher das Nebensalz schliesslich nur mit 1—2 % ClK zurückliess. Die Reinheit des zum Auskrystallisieren gelangenden, schneeweissen Chlorkaliums nahm hiedurch so zu, dass es nun regelmässig sofort als 95prozentiges Salz erhalten wurde.

Verwendung der Kaliverbindungen. Bezüglich der Verwendung der Kaliverbindungen sei zunächst betont, dass sie im Allgemeinen den Natronverbindungen analog verwendet werden können, dass sie aber teurer sind und deshalb nur dort angewendet werden, wo man sie eben aus bestimmten Gründen nicht entbehren kann. Es finden hauptsächlich Verwendung: Aetzkali zunächst als stärkstes Alkali in den Laboratorien, dann besonders in der Seifenindustrie, bei der Herstellung der Oxalsäure und in der Farbenfabrikation; Potasche hauptsächlich in der Blutlaugensalzfabrikation, Seifenindustrie, Glasindustrie, Smaltegewinnung; Chlorkalium bei der Salpeterkonversion und in

der Fabrikation des Alauns, zur Herstellung von Potasche nach *Leblanc*, als Düngemittel; Kaliumsulfat in der Glas-, Potasche- und Alaunfabrikation, sowie als Düngesalz. Die Verwendung und Darstellung von Kaliumchlorat und -hypochlorit, von Jod- und Bromkalium, Cyankalium, sowie Kaliumnitrat soll später am geeigneten Platze besprochen werden.

Verwendung der Magnesiaverbindungen. Von Magnesiaverbindungen finden Verwendung: Magnesia in der Medizin (als Magnesia usta), dann zu Stiften für Hydrooxygenlicht, zur Herstellung feuerfester Tiegel und zur Fabrikation von Magnesiacementen; Magnesiumcarbonat in der Medizin (als Magnesia alba) und zur Gewinnung der Magnesia usta; Magnesiumsulfat (Bittersalz) als Abführmittel, dann zum Appretieren baumwollener Gewebe, auch in der Papierfabrikation bei Herstellung der Perlmutter- oder Eispapiere (an Stelle der giftigen Bleisalze); Chlormagnesium als Schlichtmittel für Baumwollengewebe, zur Herstellung der *Süvern*'schen Desinfektionsmasse (100 T. gelöschter Kalk, 15 T. Steinkohlenteer, 15 T. Chlormagnesium), zum Imprägnieren von Holz behufs Sicherung gegen Feuersgefahr, zur Fabrikation von künstlichen Steinen und Magnesiacement. Die Vorschläge zur weiteren Ausnutzung der kolossalen, z. B. von der Stassfurter Industrie gelieferten Mengen an Chlormagnesium unter Gewinnung von Salzsäure und Chlor sollen im nächsten Abschnitte berührt werden.

Sonstige Gewinnung von Magnesiaverbindungen. Abgesehen von den bereits besprochenen Vorkommnissen von Magnesiaverbindungen im Meerwasser und in den Abraumsalzen wäre anzuführen das Vorkommen von Talkspat und Magnesit ($MgCO^3$), Bitterspat und Dolomit (Verbindungen, resp. Gemenge von kohlens. Magnesium und kohlens. Calcium), von Bittersalz (Haarsalz, Epsomit; $MgSO^4 . 7H^2O$), dann der Silicate: Talk, Speckstein, Meerschaum, Asbest, Olivin etc. Dargestellt werden ausser den Produkten der Stassfurter und der Meerwasser-Industrie ferner: Magnesia (Magnesia usta) durch Glühen von basisch kohlens. Magnesia (Magnesia alba). Wird für technische Zwecke erhalten durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalkmilch oder durch hohe Temperatur (s. sp.), dann besonders auch aus Dolomit, z. B. durch Zersetzen gebrannten Dolomits mit Chlormagnesiumlauge, wobei nach

$$MgCl^2 + MgO . CaO = 2MgO + CaCl^2$$

Magnesia entsteht, die in Filterpressen abgepresst und ausgewaschen wird, oder durch Extraktion des Kalkes aus gebranntem Dolomit mittelst

Melasse, wobei der Kalk als Saccharat in Lösung geht, die Magnesia dagegen zurückbleibt.

Kohlens. Magnesium wird durch Fällen eines Magnesiasalzes mit kohlens. Natrium als basisches Salz (Magnesia alba) erhalten. Aus Dolomit erhält man es (nach *Pattinson*) in der Weise, dass man diesen brennt, aber nur bei einer Temperatur, bei der das kohlens. Magnesium, nicht aber das kohlens. Calcium seine Kohlensäure verliert, dann unter einem Druck von 5—6 Atm. mit Kohlensäure behandelt. Die Magnesia löst sich dabei auf, während der Kalk so lange ungelöst bleibt, als noch Magnesia als solche vorhanden ist. Diese Lösung von saurem, kohlens. Magnesium wird in einem Kessel mittelst Dampfes gekocht, wobei sich basisch kohlens. Magnesium abscheidet.

Schwefels. Magnesium (Bittersalz) ist in den Bitterwässern (Mineralwässern mit Bittersalz) enthalten, entstanden durch Einwirkung von Gipslösung auf kohlens. Magnesium:

$$CaSO^4 + MgCO^3 = MgSO^4 + CaCO^3.$$

In Saidschütz, Püllna, Sedlitz gräbt man in den Mergel Gruben, in denen sich das Bitterwasser ansammelt und sich allmählich nach obigem Vorgange anreichert. Auch als Effloreszenz findet sich das Bittersalz, z. B. in den sibirischen Steppen. (Das Vorkommen des Kieserits ist bereits besprochen.) Gewonnen wird es aus Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen, aus Magnesit durch Zersetzung mit Schwefelsäure (behufs Gewinnung von Kohlensäure für die Mineralwasserfabrikation), dann aus Dolomit, häufig nach Extraktion des Kalkes aus dem geglühten Mineral durch Waschen mit Wasser oder Behandlung mit der entsprechenden Menge von Salzsäure.

Litteratur: *Pfeiffer*, Die Stassfurter Kaliindustrie. *(Bolley)*. — *Precht*, Die Salzindustrie von Stassfurt.

SALZSÄURE, CHLOR.

Allgemeines. Für die Salzsäure- und Chlorindustrie kommt bis jetzt fast ausschliesslich die Salzsäure in Betracht, die als wertvolles Nebenprodukt bei der Darstellung der Soda und Potasche aus Chlornatrium, bezw. Chlorkalium nach dem *Leblanc*-prozesse gewonnen wird. Die Menge derselben wurde von *Hasenclever* für 1882 geschätzt auf 148 450 Tonnen Säure von 20° B., und zwar

aus 18 Sodafabriken	126 450 t
„ 8 Potaschefabriken	22 000 t
	148 450 t.

Der grösste Teil der Säure wird in denselben Fabriken weiter verarbeitet auf Chlor, das seinerseits dann wieder zur Gewinnung von Chlorkalk, sonstigen Hypochloriten und Kaliumchlorat dient. Ausserdem findet die Säure Verwendung zur Darstellung von Chlor für Erzeugung gechlorter organischer Verbindungen, als Lösungs- und Neutralisationsmittel, zur Gewinnung von Chloriden, sowie als billigste Säure überall da, wo nicht die sonstigen Umstände die Anwendung einer andern Säure verlangen.

Die Gewinnung erfolgt, wie gesagt, gewöhnlich bei der Ueberführung der Chloride in Sulfate im Leblancprozess, und soll diese Art der Gewinnung, sowie die Verarbeitung der Salzsäure auf Chlor und Chlorprodukte zunächst ausführlich besprochen werden. Die neueren Vorschläge und Versuche, Salzsäure und Chlor auf anderm Wege und unabhängig vom Leblancprozess zu gewinnen, sollen hieran anschliessend zusammen am Schlusse des Abschnittes aufgeführt werden.

Gewinnung der Salzsäure beim Leblancprozess. Dass die Salzsäure bei der Darstellung der Sulfate im Leblancprozess nach den Gleichungen

$$2NaCl + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2HCl,$$

bezw. in zwei Phasen nach

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4HNa + HCl$$

$$NaCl + SO^4HNa = SO^4Na^2 + HCl$$

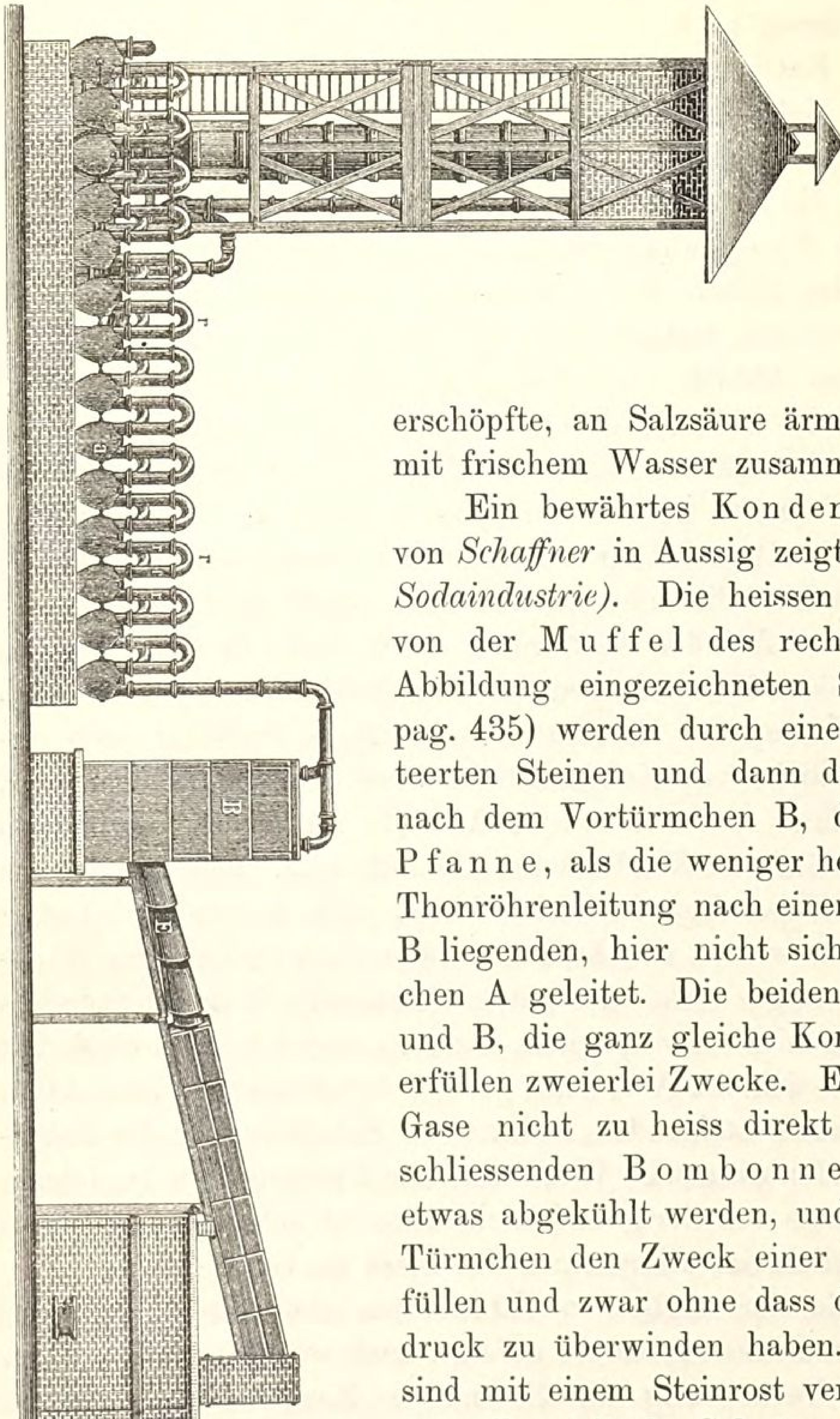
entsteht, dass diese Umsetzung in Flammöfen und Muffelöfen erfolgt und dass die so entstehende Säure kondensiert wird, ist bereits früher (pag. 433 ff.) erläutert worden.

In den ersten Zeiten der Fabrikation liess man meistens diese Salzsäure als wertloses, lästiges Nebenprodukt in die Luft entweichen. Später suchte man Abhilfe zu schaffen zunächst durch Anlage hoher Schornsteine (bis zu 150 m), durch die man die Salzsäure abführte, da man glaubte, das Gas so durch Verdünnung mit Rauchgasen und Luft unschädlich machen zu können. Doch ist dies, wie bereits früher (pag. 112) bemerkt, gerade für salzsaure Gase nicht möglich, da sie nur wenig in die Luft diffundieren und sich rasch zu Boden senken, so dass durch diese Art der Abführung durch hohe Schornsteine sie nur auf noch grössere Entfernungen die Umgegend belästigten und den Pflanzenwuchs schädigten. Es folgten nun andere, zunächst noch unvollkommene Versuche zur Kondensation, bezw. Unschädlichmachung, bis 1863 in England Lord Derby's Alkali Acte die Fabrikanten zwang, ihre Salzsäure zu kondensieren bis auf 5 %, und zwar ohne über die Art und Weise irgend welche Vorschriften zu machen. Dieser Zwang erwies sich, wie so oft, heilsam; schon nach dreijähriger Wirksamkeit der Acte zeigte sich, dass eine nahezu vollständige Kondensation der Salzsäure nicht nur möglich, sondern sogar leicht ausführbar ist, und es erwies sich die Acte bald infolge der steigenden Produktion und des damit auch steigenden Bedarfs an Salzsäure für die Fabrikanten sogar gewinnbringend. Wenn auch die Kondensation der letzten Säurereste des Gases schwierig und nicht lohnend sein mag, ist diese doch, soweit möglich, im allgemeinen Interesse zu verlangen.

Dem Beispiele der englischen Fabrikanten sind die übrigen im eigenen, wohlverstandenen Interesse gefolgt, auch wo keine so speziellen Vorschriften zur Vermeidung unvollständiger Kondensation zwingen. Die jetzige Fabrikation arbeitet im Allgemeinen dahin, möglichst alle Salzsäure zu kondensieren und eine möglichst konzentrierte wässerige Säure herzustellen, mindestens eine Säure von 16—18° B., d. h. so konzentriert, dass sie zur Chlorkalkfabrikation benutzt werden kann.

Die Verdichtung des Gases erfolgt durch Absorption in Wasser, mit welchem der aus dem Sulfatofen kommende Gasstrom im Gegenstrome in Berührung gebracht wird, so dass das frisch aus dem Ofen tretende, an Salzsäure reiche Gas mit schon fast gesättigter Säure, das schon fast erschöpfte, an Salzsäure ärmste Gas dagegen mit frischem Wasser zusammentrifft.

Fig. 99.



Ein bewährtes Kondensationssystem von *Schaffner* in Aussig zeigt Fig. 99 *(Lunge, Sodaindustrie)*. Die heissen salzsauren Gase von der Muffel des rechts am Ende der Abbildung eingezeichneten Sulfatofens (vgl. pag. 435) werden durch einen Kanal aus geteerten Steinen und dann durch Thonröhren nach dem Vortürmchen B, die Gase von der Pfanne, als die weniger heissen, durch eine Thonröhrenleitung nach einem zweiten, hinter B liegenden, hier nicht sichtbaren Vortürmchen A geleitet. Die beiden Türmchen A und B, die ganz gleiche Konstruktion haben, erfüllen zweierlei Zwecke. Erstlich sollen die Gase nicht zu heiss direkt in die nun anschliessenden Bombonnes geführt, also etwas abgekühlt werden, und dann sollen die Türmchen den Zweck einer Waschflasche erfüllen und zwar ohne dass die Gase Wasserdruck zu überwinden haben. Die Türmchen sind mit einem Steinrost versehen und unter demselben tritt das Salzsäuregas ein. Auf dem Steinroste stehen Kaskaden aus Thon und zwar so, dass der ganze Querschnitt des Türmchens ausgefüllt ist. Etwa viermal des Tages wird durch eine besondere Einrichtung auf die Kaskaden Wasser ge-

spritzt. Die Schwefelsäure wird ihrer grösseren Verwandtschaft zum Wasser halber hier zurückgehalten, während eine möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure in die eigentliche Kondensation eintritt.

Diese Kondensation besteht für jedes der an A und B anschliessenden Systeme aus 53 in zwei Doppelreihen angeordneten Bombonnes, von denen die erste Doppelreihe noch Aufsatzröhren r r zur besseren Kühlung der Gase besitzt, während bei der zweiten, hier nicht gezeichneten Doppelreihe diese fehlen, weil die Gase schon genügend abgekühlt sind. Die Gase treten aus den Türmchen oben je an zwei Stellen durch Thonröhren aus; jede dieser Thonröhren kommuniziert mit einer Reihe Bombonnes der ersten Doppelreihe; am Ende der ersten Doppelreihe erst vereinigen sich diese Gasströme und der gemeinschaftliche Strom geht dann durch die zweite Doppelreihe hindurch.

Aus den Bombonnes gelangen die Gase in 2 hohe Thontürme, deren jeder an eines der beiden Systeme anschliesst, und zwar treten dieselben unter einem Roste ein. Jeder Turm ist bis zu zwei Drittel mit Thonkaskaden gefüllt und nur das obere Drittel enthält Koks. Auf dem Holzgerüst des Turmes steht ein Wasserreservoir; von diesem fliesst das Wasser durch ein *Segner*'sches Wasserrädchen, das sich durch die Ausströmung dreht und das Wasser über die ganze Oberfläche des Turmes gleichmässig verteilt. Von jedem Turme führt ein Rohr abwärts in einen Kanal, der nach dem Kamine führt. Um die abgehenden Gase stets beobachten und untersuchen zu können, ist für jedes System eine sogenannte Laterne mit Glasscheiben angebracht, bei denen auch gleichzeitig der Zug reguliert werden kann.

Die Säure kommt mit ca. 8° B. (= 1,0597 sp. G.) aus dem Turme, durchläuft sämtliche Bombonnes, die unter einander durch Röhren (bei a!) kommunizieren, und kommt in der ersten Bombonne mit 22° B. (= 1,1782 sp. G.) an. Die Säure aus den Vortürmchen wird für sich durch den daran befindlichen Thonhahn zeitweise abgelassen. Zur Kontrolle des Betriebes sind an verschiedenen Stellen Glascylinder angebracht, durch welche die Säure fliesst und worin sich ein Aräometer befindet, so dass man stets die Zunahme des Gehaltes an Chlorwasserstoff an den verschiedenen Stellen des Systems kontrollieren kann.

Die Säure wird in Glasballons und in Thonflaschen zur Versendung gebracht; bewährt haben sich auch Eisengefässe mit Hartgummifutter. Zum Heben der Salzsäure benutzt man, wenn es nicht vermieden werden kann, Pumpen aus Steinzeug oder Ebonit, auch kommen „säurefeste Bronzen“ zur Verwendung. Die sog. Membranpumpen bieten ein weiteres Mittel dar, um die Berührung der Säuren mit dem

Metalle zu vermeiden. — Der Gehalt der Säure an Chlorwasserstoff ergiebt sich aus dem spez. Gewicht.

Reinigung der Salzsäure. Die bei der Kondensation erhaltene Salzsäure ist natürlich oft verunreinigt und sind hier besonders zu erwähnen als Beimengungen Eisenchlorid, Schwefelsäure, Arsenchlorür, schweflige Säure, Chlor (dann auch Selen, Brom und Jod). Von den meisten Verunreinigungen kann im Kleinen die Säure durch Destillation unter Verwerfung der zuerst und zuletzt übergehenden Teile befreit werden. Arsenfreie Säure lässt sich am leichtesten unter Verwendung arsenfreier Schwefelsäure erhalten. Zur Entfernung des Arsens aus damit verunreinigter Säure sind vorgeschlagen Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc.; als beste Methode dürfte die Destillation mit Eisenchlorür zu empfehlen sein, wobei das Arsen als Chlorür in die ersten Teile des Destillates übergeht. Schwefelsäure lässt sich durch Zusatz von Chlorbaryumlösung beseitigen; dies geschieht z. B. bei der in der Zuckerfabrikation zur Reinigung der gebrauchten Knochenkohle benutzten Säure. Schon bei der Fabrikation erhält man übrigens, wie erwähnt, einerseits eine schwefelsäurearme „Pfannensäure“ neben der schwefelsäurereicheren „Ofensäure“ oder „Muffelsäure“ und hat schon lange beim *Deacon*chlorprozess, wo die Gegenwart von Schwefelsäure misslicher ist, die erstere, beim *Weldon*prozess dagegen die letztere verwendet. Eine Reinigung dieser Säuren von Schwefelsäure findet, wie erwähnt, in den Vortürmchen der Kondensation statt; über weitere Reinigung für den *Deacon*prozess soll später gesprochen werden.

Chlorgewinnung unter Verwendung von Braunstein. Dass die Hauptmenge der Salzsäure zur Erzeugung von Chlor, resp. Chlorkalk etc. verwendet wird, ist bereits erwähnt. Hiefür sind verschiedene Wege möglich, von denen sich besonders das Braunsteinverfahren (mit Regeneration des Braunsteins nach *Weldon*) und das Deaconverfahren bewährt haben, die deshalb hier, und zwar zuerst das Braunsteinverfahren, ausführlicher besprochen werden sollen.

Die hier in Frage kommenden Manganerze sind (vgl. pag. 248) Braunstein (Pyrolusit) MnO^2, Psilomelan und Wad, dem Braunstein nahestehend, dann Braunit Mn^2O^3, Manganit $Mn^2O^4H^2$ und Hausmannit Mn^3O^4. Lässt man auf MnO^2 Salzsäure einwirken, so löst es sich in der Kälte zu einer grünbraunen Flüssigkeit, die Mangansesquichlorid oder Manganetrachlorid enthält; beim Erwärmen zerfallen diese in Manganchlorür und Chlor. Das Endresultat der Umsetzung entspricht sonach der Gleichung

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O.$$

Für Mn^2O^3 und Mn^3O^4 haben wir die Gleichungen

$$Mn^2O^3 + 6HCl = 2MnCl^2 + Cl^2 + 3H^2O$$

$$Mn^3O^4 + 8HCl = 3MnCl^2 + Cl^2 + 4H^2O$$

und entspricht 1 Mol. Mn^2O^3 einem Gemenge $MnO^2 + MnO$; $Mn^3O^4 = MnO^2 + 2MnO$. Es ist also, da der gewöhnliche „Braunstein" ausser MnO^2 auch die niederen Oxyde, ferner Eisenoxyd, kohlens. Kalk etc. enthält, der Wert der verschiedenen Sorten verschieden, und ist bei jeder nach den hier nicht zu besprechenden Braunsteinbestimmungsmethoden die Menge des erhältlichen Chlors zu bestimmen oder des disponiblen Sauerstoffs, d. h. der Sauerstoffmenge, die mehr vorhanden ist, als dem Oxydul entspricht und die dann die Ueberführung von Salzsäure in Chlor nach Obigem allein bewirken kann. Dass auch die Anwesenheit grösserer Mengen Salzsäure bindender Carbonate etc. schädlich ist, versteht sich von selbst. — Wie wir sehen werden, wird der Braunstein nach dem *Weldon*verfahren regeneriert und die Hauptmenge des Chlors mit regeneriertem Braunstein („Weldonschlamm") hergestellt, der in den „Chlorentwicklern" mit der Salzsäure zusammengebracht wird. Es beträgt der Verlust an Braunstein bei richtiger Regeneration 1½—3 Teile auf 100 T. Chlorkalk; nur dieser Verlust wird durch natürlichen Braunstein gedeckt, und nur so ist es, bei den hohen Braunsteinpreisen, möglich, diesen im Grossen zur Chlorentwicklung zu verwenden. (Die Umsetzung von Chlornatrium mit Braunstein und Schwefelsäure

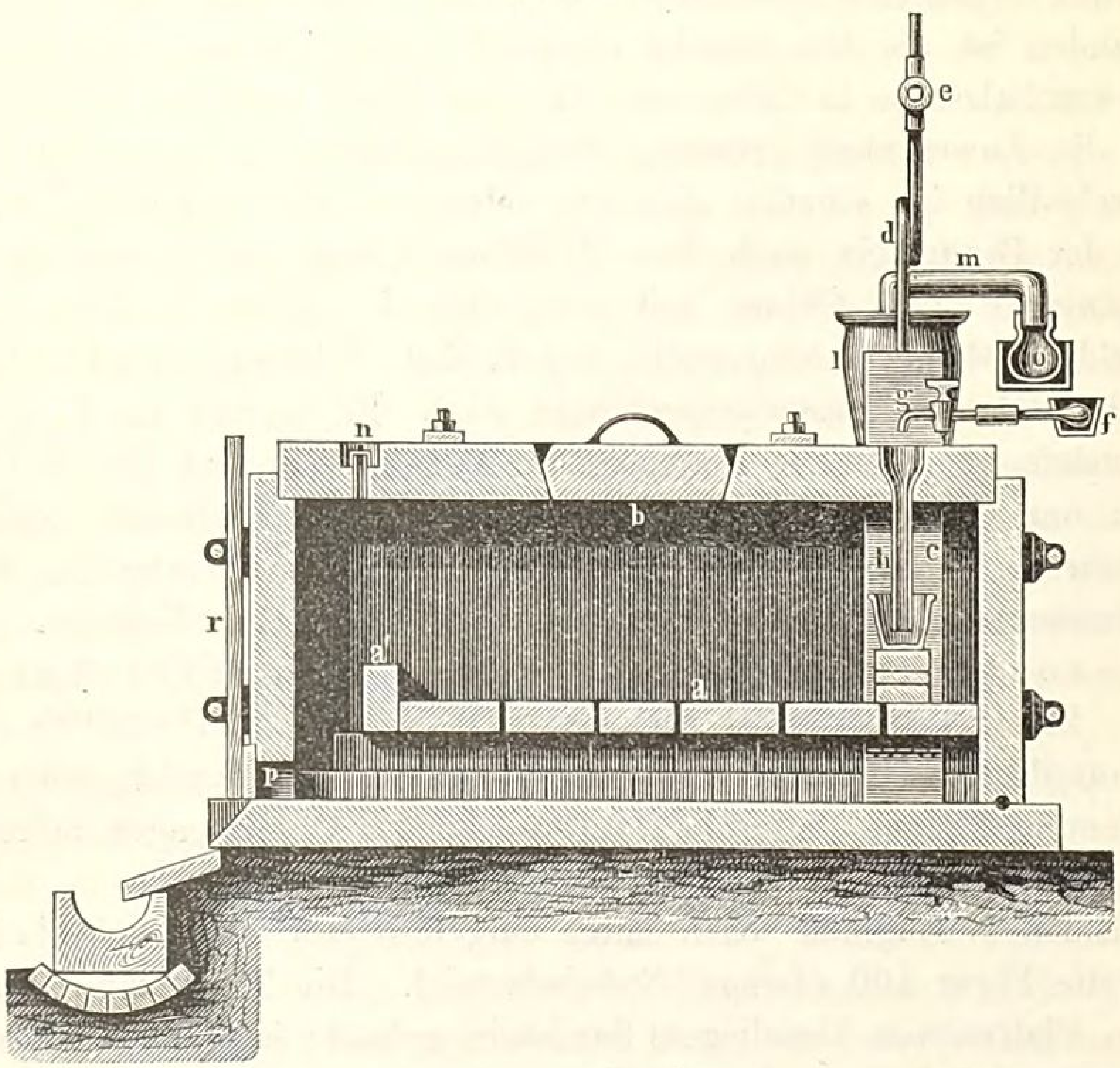
$$2NaCl + MnO^2 + 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 + MnSO^4 + Cl^2 + 2H^2O$$

hat nur dort zur Darstellung von Chlor Eingang gefunden, wo es auf Gewinnung kleiner, sofort zu verbrauchender Chlormengen ankommt, z. B. zum Bleichen in der Papierfabrikation).

Einen in England schon lange eingeführten Chlorentwickler zeigt die Figur 100 *(Lunge, Sodaindustrie)*. Die Tröge sind aus einzelnen Platten von kieseliegem Sandstein gebaut; ist der Stein irgendwie porös, wird er vorher in Teer gekocht oder man füllt den Trog nach der Vollendung mit Teer und kocht diesen vermittelst des Dampfrohres längere Zeit aus. Bei der hier gezeichneten Konstruktion werden die passend verankerten Seitenplatten mit dem Bodenstein und an den Ecken unter einander durch Kautschukschnüre von ca. 18 mm Durchmesser gedichtet (bei Verbindung auf Nut und Feder dagegen mit Teerthonkitt). Die Tröge müssen sehr solide fundamentiert sein, damit keine Senkungen stattfinden, welche jederzeit zum Lecken führen; das Fundament soll nicht mit Kalkmörtel, sondern mit Teersandmörtel

gemauert sein. Der Bodenstein ist 22—30 cm dick, die Seiten und Deckel 15—18 cm. Die Entwickler haben einen (bei Verwendung von Weldonschlamm wegfallenden) Sandsteinrost a, bestehend aus dicht aneinander liegenden Schwellen, deren rauhe Seitenkanten jedoch nicht so dicht aneinander schliessen, dass nicht die Säure hindurch könnte, so dass man darin zu gleicher Zeit fein pulverigen Braunstein mit verwenden kann. Ist die vorderste Schwelle a′ (wie hier) aufgebogen, um die Säurezirkulation und den Abfluss zu erleichtern, so muss beim Einfüllen des Braunsteins durch das Mannloch b darauf gesehen werden,

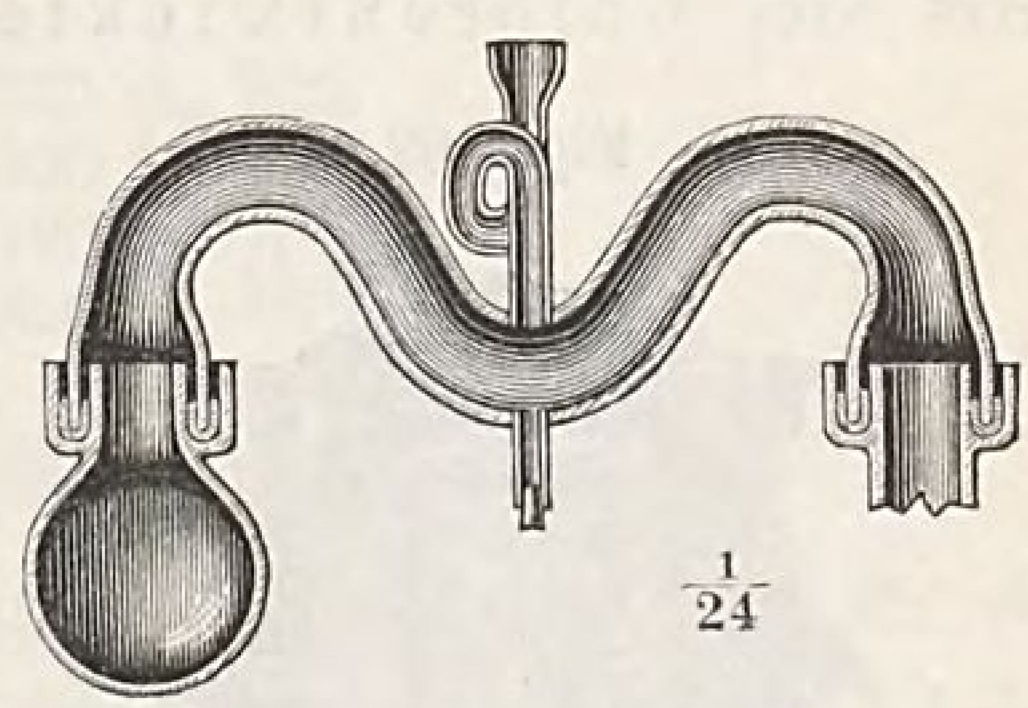
Fig. 100.



dass er nicht über die Schwelle a′ hinabfällt. Der Rost ist an einer Stelle durchbrochen, um das viereckige Stein- oder Steinzeugrohr c hindurchzulassen, welches erst unter dem Roste drei nach aussen mündende Seitenbohrungen hat. Dieses Rohr steht oben mit dem eingekitteten Bleirohre d in Verbindung, welches hinter dem Hahne e in ein eisernes Dampfrohr, eine Abzweigung von der Hauptleitung, übergeht. Die Schlinge des Bleirohres d füllt sich beim Abstellen des Dampfes sofort mit kondensiertem Wasser, da der Hahn e nie ganz

dicht hält, und bewahrt dadurch den Hahn e längere Zeit vor der Korrosion durch Chlorgas, welches nach Abstellung des Dampfes in das Dampfrohr zurücksteigt. Beim nächsten Anlassen wird das gebildete schwache Chlorwasser zurückgeblasen. — Die Säure fliesst aus dem Hauptrohre f vermittelst einer Abzweigung mit Thonhahn g durch das Thonrohr h ein, welches in einem irdenen Topfe steht, so dass sich darin ein Säureverschluss bildet und kein Chlorgas zurücksteigen kann. Zum Messen des Säurestandes dient die mit Wasserverschluss versehene Oeffnung n. Das Chlorgas entweicht durch ein (hier nicht sichtbares, hinter Topf l liegendes) Thonrohr und wird hier die beliebige Ein- und Ausschaltung jedes Entwicklers von der Hauptleitung o in sehr einfacher Weise bewirkt. Das Chlorableitungsrohr setzt sich nämlich in ein Yförmiges, in dem irdenen Topfe l stehendes Rohr fort: ist der Topf bis über die Vereinigungsstelle der Schenkel des Y mit Wasser gefüllt, so ist der Entwickler von der Hauptleitung abgesperrt und kann gereinigt und gefüllt werden; lässt man dagegen das Wasser in l teilweise ab, so kann das Gas durchgehen und der Entwickler ist eingeschaltet. Das untere Ende dieses Rohres muss stets durch Wasser abgesperrt sein. – Statt dieser Einrichtung wird auch die in Fig. 101 (*Lunge, Sodaindustrie*) abgebildete Verbindung angewendet. Soll der Entwickler abgeschlossen werden, so giesst man durch den Trichter Wasser in den abwärts gebogenen Teil des Verbindungsrohres zwischen dem Entwickler und der Hauptleitung, bis die Verbindung abgesperrt ist; will man diese wiederherstellen, so entleert man durch Ausziehen des Zapfens das Wasser aus dem Rohre. Dieses Verbindungsrohr ist zwischen dem Chlorableitungsrohre des Entwicklers (rechts) und dem Hauptrohre (links) eingeschaltet; die Einsatzstellen sind mit Wasserverschluss versehen. — Zum Ablassen der stets mit vielem Schlamme verunreinigten, nach Beendigung der Entwicklung zu entfernenden Manganlaugen dient die Oeffnung p am Boden des Entwicklers; sie ist mit einem Pfropfen aus hartem Holz geschlossen, der durch ein zwischen den Armierungsstangen und dem Steine hinunterreichendes Holzstück festgehalten wird. — Alle Teile des Entwicklungsapparates werden gut mit Teer gestrichen und dieser Anstrich öfters erneuert; sonst gehen sie bald zu Grunde.

Fig. 101.



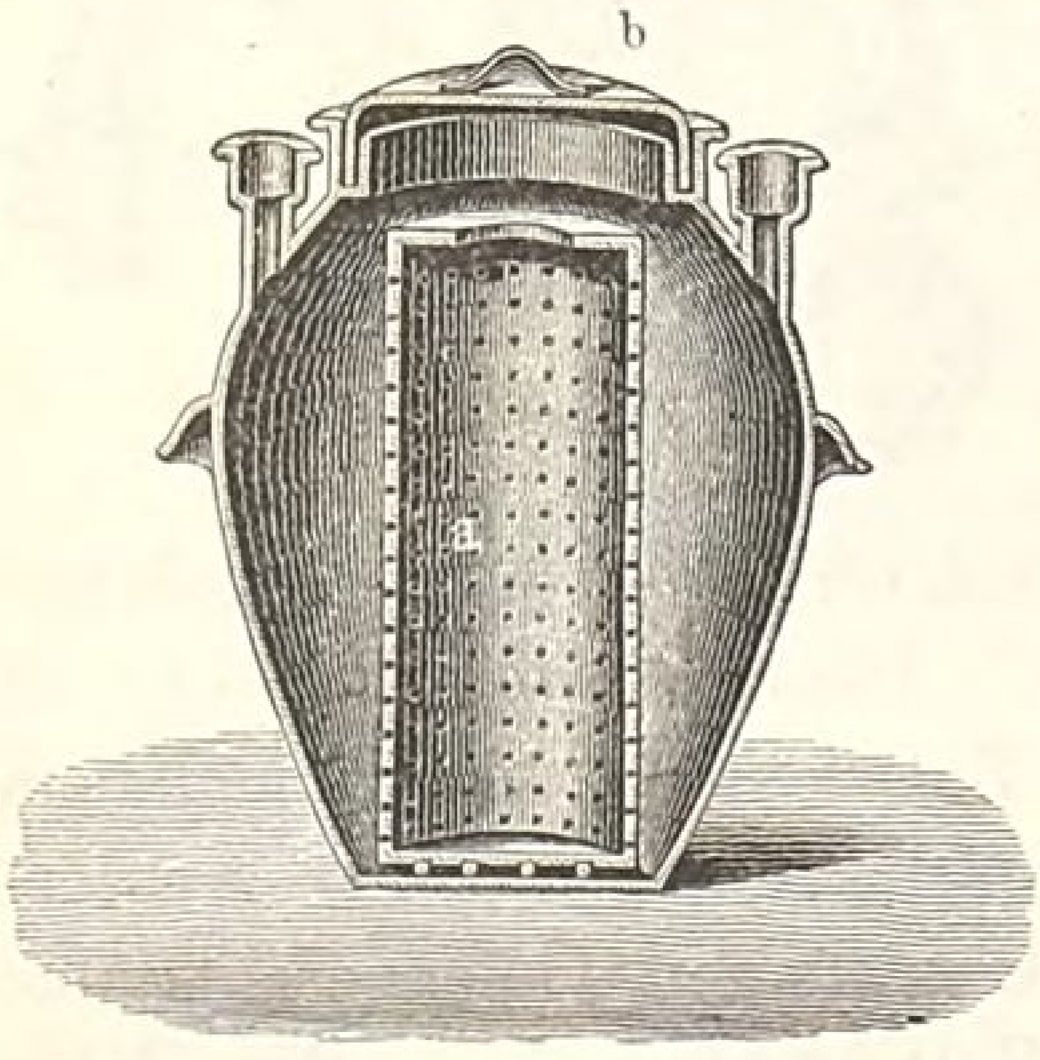
$\frac{1}{24}$

In diese Tröge werden durch das Mannloch 3—500 kg Braunstein

eingegeben, in Stücken bis zur Grösse eines Hühnereies; dann legt man den Mannlochdeckel auf und verschmiert die Fugen mit Thonbrei. Nun lässt man durch den Thonhahn so lange Salzsäure einlaufen, bis der Trog bis zu $^3/_4$ gefüllt ist, anfangs schnell, später aber, wenn die Chlorentwicklung zu stark wird, langsamer, so dass diese Füllung mehrere Stunden dauert. Die Entwicklung geht einige Zeit (8—12 Stunden) freiwillig vor sich, dann muss sie durch Erwärmen (gewöhnlich durch Einblasen von Dampf) unterstützt werden; dies geschieht gewöhnlich intermittierend, so dass man jede Stunde 10 Minuten lang Dampf einströmen lässt. Durch dieses Dampfzuführen nimmt die Temperatur stetig zu, soll aber nie über 90° steigen. Ist das Gas ausgetrieben, so stellt man den Dampf ab, entfernt (nach Ausschaltung des Entwicklers) die Manganlauge (alle 24—48 Stunden), worauf der Entwickler gereinigt und neu beschickt wird. — Um das Gas in die Chlorkalkkammer zu leiten, benutzt man Blei- oder Thonröhren von genügender Länge, damit das Gas sich kühlen und das mitgerissene Wasser und die Säure sich verdichten kann, ehe die Gase in die Kammer gelangen.

Eine andere, in Frankreich und auch in Deutschland verbreitete Art von Chlorentwicklern aus Steinzeug giebt Fig. 102 (*Lunge*, *Sodaindustrie*) im Durchschnitt.

Fig. 102.



Die zwei kleineren Tubulaturen dienen zur Einführung der Salzsäure und zur Abführung des Chlorgases, die grosse mittlere aber zum Einbringen des thönernen Siebkorbes a, über welchen dann noch ein Deckel b kommt. Die Löcher im untern Teile haben etwa 1 cm Durchmesser, in dem obern Teile sind zwei grössere Löcher angebracht, um den ganzen Korb mit einer Zange herausholen zu können. Man füllt ihn mit etwa 50 kg Braunstein in kleinen Stücken; gewöhnlich wird die Säure vorher eingegeben und nach Einhängen des Korbes sofort der Deckel aufgesetzt und mit einem Kitte aus Thon, Leinölfirniss und Holzteer gedichtet. Ueber ihm läuft zur Abführung des Chlorgases eine Hauptleitung für eine ganze Anzahl solcher Töpfe. Die Erhitzung dieser Bombonnes erfolgt von aussen, indem 4 oder 8 derselben in einem als Wasserbad dienenden, durch Dampf zu heizenden Kasten stehen. Es erfordern diese Bombonnes

mehr Handarbeit; während man aber in den Steintrögen 30—50 % Salzsäure in den Manganlaugen verliert, beträgt hier der Verlust nur 5—10 %.

Regeneration des Braunsteins nach Weldon. Die bereits mehrfach erwähnte, aus den Chlorentwicklern kommende Manganlauge enthält neben Manganchlorür stets Eisenchlorid und sonstige Chloride (z. B. Chlorcalcium, wenn der Braunstein Calciumcarbonat enthielt), dann freie Salzsäure und freies Chlor. Die freie Salzsäure beträgt etwa 5—10 %, d. h. mehr als die Hälfte sämtlichen Chlors ist als freie Salzsäure vorhanden. Ueber die Zusammensetzung giebt Aufschluss folgende Angabe von *P. W. Hofmann* über den durchschnittlichen Gehalt der Lauge in Dieuze:

Manganchlorür	22,00
Eisenchlorid	5,50
Chlorbaryum	1,06
Freies Chlor	0,09
Chlorwasserstoff	6,80
Wasser	64,55

Black giebt folgende Analyse einer bei Verwendung natürlichen Braunsteins erhaltenen Abfalllauge:

HCl	6,6220	=	6,622 % HCl
Al^2Cl^6	0,6200	=	0,500 % HCl
$MnCl^2$	10,5700	=	6,120 % HCl
Fe^2Cl^6	0,4551	=	0,310 % HCl
H^2O	81,7329		
	100,0000		13,552

Diese Lauge war von je sehr lästig für den Fabrikanten, da sie sowohl starken Chlorgeruch verbreitete, als auch in den Gewässern, in die sie abgelassen wurde, äusserst schädlich wirkte. Musste schon dies dahin führen, sie auf irgend eine Weise unschädlich zu machen, so kam hinzu noch als wichtiger Faktor der Umstand, dass in ihr der sämtliche zur Chlorentwicklung verwendete Braunstein verloren ging. Es kamen deshalb zahlreiche Vorschläge zur Aufarbeitung derselben unter Wiedergewinnung von Manganverbindungen, z. B. wurde zuerst 1847 von *Laming* vorgeschlagen, daraus durch Zusatz von Kreide Mangancarbonat zu fällen, das (an Stelle des jetzt verwendeten Eisenoxydes) zur Entschwefelung des Leuchtgases dienen sollte. Dass *P. W. Hoffmann* die Regeneration des Braunsteins aus diesen Laugen mit der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen verknüpfte, ist bereits früher erwähnt (pag. 453). Praktisch bewährt haben sich nur

das *Dunlop*'sche und das jetzt besonders ausgedehnt geübte *Weldon*'sche Verfahren.

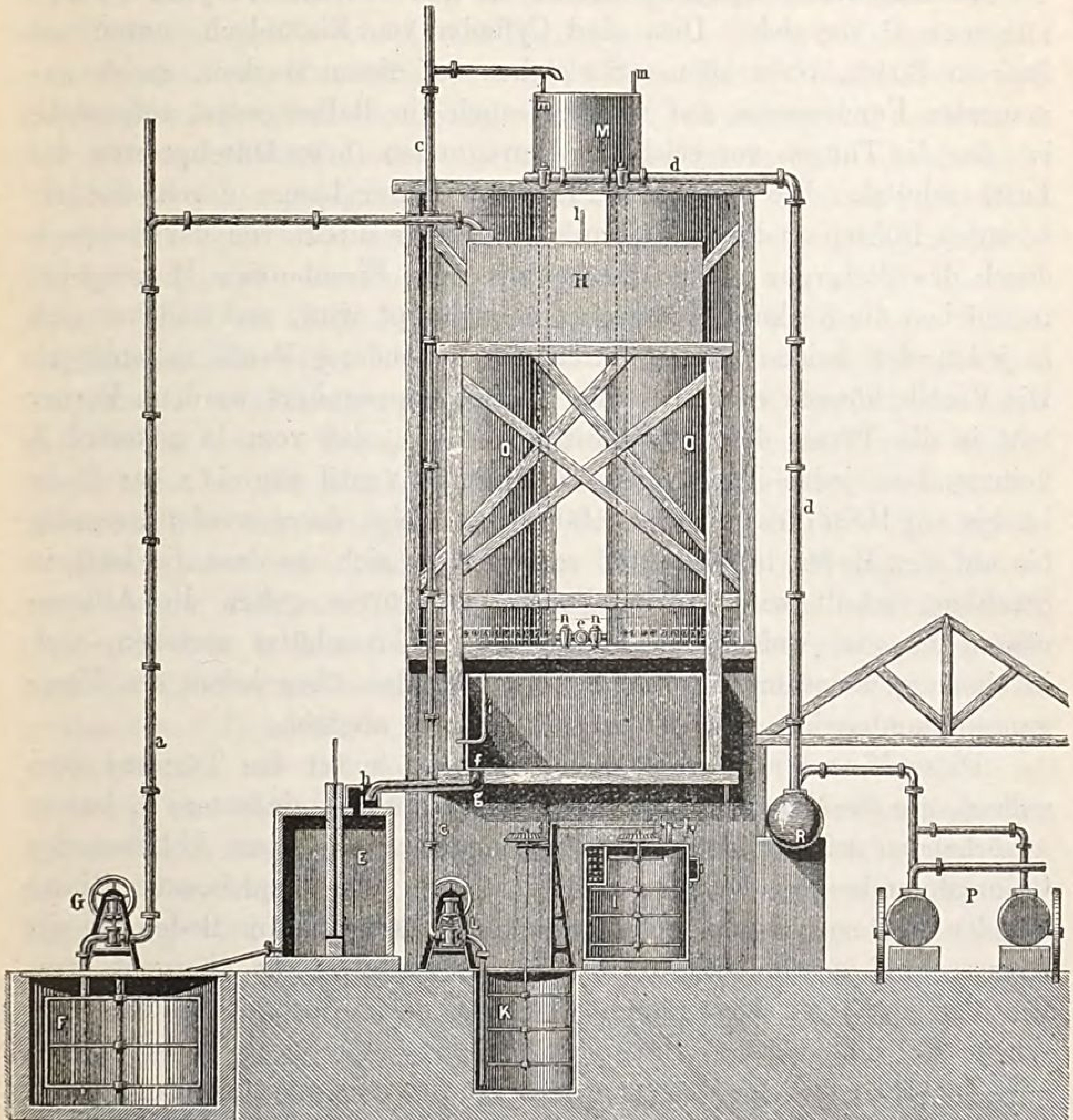
Dunlop neutralisierte zunächst die sauren Manganlaugen in offenen Rührapparaten mit gemahlener Kreide, wobei zugleich das Eisen als Hydroxyd gefällt wurde; Mangan blieb unter diesen Bedingungen in Lösung. Die neutralen Laugen wurden in Kesseln mit Rührwerk mit der berechneten Menge Kreide versetzt und nach Verschluss des Kessels mit Dampf auf 2½ Atm. erhitzt. Hier fand in etwa 24 St. völlige Umsetzung in Mangancarbonat und Chlorcalcium statt. Der Niederschlag wurde gesammelt, etwas getrocknet und nun in Eisenblechwagen, die in einen Ofen bewegt werden konnten, bis auf 315° erhitzt, wobei Luft im Gegenstrome darüber wegstrich. Hier fand Oxydation des Carbonates statt etwa bis zu Mn^3O^5 (= $2MnO^2 . MnO$ mit 71 % MnO^2). Dieses fand zur Chlorbereitung dann wieder Verwendung.

Das jetzt fast ausschliesslich angewendete Verfahren von *Weldon* gründet sich darauf, dass das frisch gefällte, noch in der Chlorcalciumlösung suspendierte Manganhydroxydul bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalk vermittelst eines durch die Flüssigkeit getriebenen Luftstromes mit Leichtigkeit zu Superoxyd oxydiert wird. Behandelt man Manganhydroxydul für sich allein mit Luft, so entsteht höchstens $Mn^3O^4 = MnO^2 . 2MnO$, ist aber überschüssiger Kalk vorhanden (auf 2 Mol. MnO^2H^2 1 Mol. CaO^2H^2), so wird das Hydroxydul völlig in Superoxyd übergeführt und es entsteht im günstigsten Falle $2MnO^2 . CaO$, der sog. „saure manganigsaure Kalk". Es müssen sonach, da für je 1 Mol. $MnCl^2$ der Lauge 1 Mol. $Ca(OH)^2$ zur Fällung des Hydroxyduls erfordert wird, für 1 Mol. $MnCl^2$ derselben 1½ Mol. $Ca(OH)^2$ der neutralen Lauge zugesetzt werden.

Das *Weldon*'sche Regenerationsverfahren ist mit dessen Darstellung von Chlor aus dem regenerierten Superoxyd verbunden und wird überall nach denselben Prinzipien und in ähnlichen Apparaten ausgeführt. Einen dieser Apparate, womit man bei Tagesarbeit 6000, bei Tag- und Nachtarbeit 12000 kg stärksten Chlorkalks herstellen kann, zeigt Fig. 103 *(Lunge, Sodaindustrie)*. E ist einer von 3 Chlorentwicklern für Chlor aus Weldonschlamm; ausserdem ist noch ein vierter Entwickler gewöhnlicher Konstruktion für Braunstein (zum Ersatz für die Verluste) vorhanden, dessen Lauge in einen der Weldonentwickler abfliesst. F ist der säurefeste Neutralisierungssumpf mit Rührwerk, in welchen die Laugen aus E kommen. G ist eine Pumpe von Gusseisen mit bronzenem Kolben, Ventilen etc., mittels deren die neutrale, eisenfreie Manganlauge durch das Rohr a nach den Klärgefässen H geführt wird.

Die Manganlaugenklärgefässe H sind aus Kesselblech genietet oder aus gusseisernen geflanschten Platten zusammengeschraubt. Es sind deren mindestens 2 vorhanden, damit die Laugen in dem einen sich absetzen können, während in das andere gepumpt wird; sie werden stets als ein Trog mit einer vertikalen Scheidewand konstruiert. Jede dieser Abteilungen hat ein weites Ablassrohr mit Schütze nicht weit

Fig. 103.



über dem Boden; nach innen geht dies in ein durch Drehgelenk damit verbundenes eisernes Rohr (oder Kautschukrohr) über, das man also höher oder tiefer stellen und so die Flüssigkeit klar vom Schlamme abziehen kann. Nach aussen gehen beide in ein gemeinsames Eisen-

rohr über, das sich wiederum teilt und in jeden der beiden Oxydationstürme O einen mit einer Schütze abzuschliessenden Zweig aussendet; diese Zweige münden in $^2/_3$ der Höhe der Türme. Die Manganlauge wird abwechselnd in je eines der Klärbassins gepumpt. Ferner hat jedes Bassin ein grosses konisches Ventil mit einer über den oberen Rand hinausragenden Griffstange l zum Ablassen des Schlammes; sie gehen nach unten in weite Rinnen zum Abführen des Schlammes aus.

Die eigentliche Regenerationsarbeit geht in den Oxydationstürmen O vor sich. Dies sind Cylinder von Eisenblech, unten mit flachem Boden, oben offen. Sie stehen auf einem starken, meist gemauerten Fundamente, auf welchem auch ein Balkengerüst aufgestellt ist, das die Thüren vor seitlichen Bewegungen (beim Durchpressen der Luft) schützt. Die Türme werden mit klarer Lauge durch die erwähnten Röhren und mit Kalkmilch entweder direkt von der Pumpe L durch das Steigrohr c oder besser aus dem Eisenbottich M gespeist, in welchen die Kalkmilch zunächst eingepumpt wird, und welcher sich in jeden der beiden Türme durch ein besonderes Ventil m entleert. Die Ventile können vom Fusse des Turmes aus reguliert werden. Ferner tritt in die Türme das Gebläseluftrohr d ein, das vom Windkessel R kommend an jeden Turm einem Zweig mit Ventil abgiebt; das Rohr ist bis zur Höhe des Turmes geführt und steigt dann wieder inwendig bis auf den Boden hinab. Dort verzweigt es sich, so dass die Luft in Strahlen verteilt wird. Vom Boden der Türme gehen die Ablassröhren n n aus, welche, jeder mit einer Ablassschütze versehen, sich in einem gemeinsamen Rohre e fortsetzen, das über jedem der Manganschlammbassins einen Zweig mit Schütze abgiebt.

Diese Manganschlammbassins (unter den Türmen) sind gebaut, wie die Manganchlorürbassins, doch müssen mindestens 3, besser 4 vorhanden sein. Sie haben je ein Kniegelenkrohr i zum Ablassen der Chlorcalciumlauge, welche nach aussen in eine gemeinsame Rinne münden und nach einem Schlammsammler führen. Am Boden ist ein Ablassrohr f angebracht, welches in das Hauptrohr g übergeht, von welchem aus jeder der Chlorentwickler E durch das mit Schütze versehene Rohr h gespeist wird.

Zur Hervorbringung des Luftstromes dient folgende Anordnung. Zwei hier nicht eingezeichnete Dampfkessel liefern den Dampf für die Gebläsemaschinen P, sowie sämtlichen übrigen Dampf, der zum Betrieb notwendig ist (für die Oxydationstürme, das Kalklöschen, die Chlorentwickler, die Pumpen und Rührwerke). Die Gebläseluft geht von der Gebläsemaschine zunächst in einen Windkessel oder Regula-

tor R und aus diesem durch das Rohr d nach den Oxydationstürmen.

Zum Bereiten der Kalkmilch dienen die beiden Eisencylinder I und K mit Rührwerken. Der eine (I) dient zum Löschen des Kalkes und Bereiten der Kalkmilch, der andere (K) zum Aufbewahren derselben und als Sumpf für die Kalkpumpe L.

Betrachten wir nun die Arbeit selbst! Die sauren Manganlaugen der Chlorentwickler werden zur Neutralisation so lange mit kohlens. Kalk versetzt, bis die freie Säure gesättigt und bis alles Eisen als Hydroxyd gefällt ist. (Beim Neutralisieren frischer Manganlaugen — von frischem Braunstein — würde man grosse Kalksteinmengen gebrauchen; dies wird vermieden, wenn man, wie angegeben, die Laugen des mit natürlichem Braunstein arbeitenden Entwicklers durch einen Weldonentwickler gehen lässt, wo die freie Säure grösstenteils verbraucht wird). Die noch trübe neutralisierte Lauge wird in die Manganlaugenbassins gepumpt, wo sie sich klärt, was meist nur einige Stunden dauert. Die klare Lauge lässt man dann vorsichtig in einen der beiden Oxydationstürme laufen. Hier wird sie mit Kalk behandelt, wozu gut gebrannter, möglichst magnesiafreier Kalk verwendet wird, der sich gut löschen muss. Dieser Kalk wird direkt in heisses Wasser eingetragen; die so im Löschcylinder erhaltene Kalkmilch fliesst in den Vorratscylinder ab und wird von dort aus entweder direkt in die Oxydationstürme oder meist zunächst in den Kalkbottich (M) gepumpt, von wo sie dann nach den Türmen geleitet werden kann. Ist der Kalk zugesetzt, d. h. in dem Turm das Mangan als Hydroxydul gefällt und noch ein Ueberschuss an Kalkmilch vorhanden, so wird das Gebläse angelassen und fortgeblasen, bis die Bildung des Superoxyds weit genug vorgeschritten ist. Die anfangs hellgelbe Farbe des dünnen Breies geht in Braun und bald in tiefes Schwarz über. Man lässt schliesslich den Inhalt des Turmes in eines der Manganschlammbassins laufen und hier den Weldonschlamm sich absetzen. Die klare überstehende Chlorcalciumlösung wird abgezogen, der dickere Schlamm gelangt in die Chlorentwickler, die bereits mit Salzsäure beschickt sind. Es beginnt sofort eine gleichmässige Chlorentwicklung, die durch Dampfeinleiten zu Ende geführt wird. Es ist bei genügender Konzentration der Säure nur ein geringer Ueberschuss an Säure erforderlich. Die Zersetzung des Schlammes durch die Salzsäure verläuft nach

$$2MnO^2 . CaO + 10HCl = 2MnCl^2 + CaCl^2 + Cl^4 + 5H^2O$$

unter Bildung von 4 Chlor auf $2MnO^2 . CaO$.

Wir haben gesehen, dass der richtige Weldonschlamm schwarz ist; zuweilen wird statt dieser schwarzen „rote Charge“ erhalten

infolge der Bildung von Mn^3O^4; „steife Charge" entsteht bei zu raschem Kalkzusatz und zu hoher Temperatur.

Chlorgewinnung nach Deacon. Während beim *Weldon*prozess ca. 70 % der angewendeten Salzsäure als nicht zu verwertendes Chlorcalcium verloren gehen, strebt das von *Hurter* und *Deacon* seit 1867 ausgearbeitete sog. *Deacon*verfahren an, ohne Beihilfe von Braunstein die ganze Salzsäure als Chlor nutzbar zu machen, indem es die Salzsäure durch den Sauerstoff der Luft zu Chlor oxydiert.

Das Verfahren geht davon aus, dass, wie schon länger bekannt, eine Mischung von Salzsäuregas und Sauerstoff bei genügender Erhitzung und besonders beim Ueberleiten über glühende poröse Massen teilweise in der Weise sich umsetzt, dass nach

$$2HCl + O = H^2O + Cl^2$$

Chlor und Wasser entstehen, dass aber bei Anwendung gewisser Substanzen, über welche das Gemisch geleitet wird, die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur und vollständiger stattfindet. Es muss dazu als „Kontaktsubstanz" eine Verbindung gewählt werden, die selbst unverändert bleibt, aber die Umsetzung der Gase begünstigt, wozu sich am besten Kupfersulfat eignet. Taucht man Ziegelstücke in eine Lösung von Kupfersulfat, trocknet dieselben, füllt sie in Röhren und leitet darüber das Gasgemisch, so beginnt die Reaktion schon bei 204°, ist zwischen 373 und 400° am lebhaftesten, bei 427° verflüchtigt sich bereits Kupferchlorid. Man ist so im Stande, mit einer geringen Menge Kupfersulfat eine beliebige Menge Salzsäure in Chlor überzuführen.

Auch andere Substanzen (Eisen-, Mangan-, Chromverbindungen, selbst Thon und Bimstein) begünstigen die Zersetzung der Salzsäure, aber nur Kupfersalze haben sich für die Umsetzung bei so niederen Temperaturen brauchbar erwiesen. Es dürfte hier eben nicht eine nur „katalytische" Wirkung der Kontaktsubstanz vorliegen, sondern nur solche Substanzen werden sich als „aktiv" erweisen, welche mit Salzsäure ein Chlorid bilden, dass hiebei zersetzt und wieder regeneriert wird. Dies ist nun in hervorragender Weise bei den Kupferverbindungen der Fall, bei denen die Bildung von Kupferchlorid, Zerfall desselben in Kupferchlorür und Chlor, dann Oxydation des Chlorürs durch den Sauerstoff der Luft zu Oxychlorid und Ueberführung dieses Oxychlorides durch die Salzsäure in Chlorid möglich ist. Die Ueberführung des Kupfersulfates in Kupferchlorid ist sehr wohl denkbar. *Thomsen* hat auf thermochemischem Wege gezeigt, dass in verdünnter Lösung die Salzsäure die doppelte Acidität der Schwefelsäure besitzt, d. h. bei gleichen Aequivalenten ihr ²/₃ der Basis entzieht, und *Hensgen* zeigte, dass

Kupfervitriol durch trocknen Chlorwasserstoff vollständig nach der Gleichung

$$CuSO^4 + 2HCl = CuCl^2 + SO^4H^2$$

sich umsetzt, während auf trocknes Kupfersulfat Chlorwasserstoff bei 225—250° einwirkt. Hier kommt nun ferner in Betracht, dass auf geringe Mengen von Kupfersulfat sehr grosse Mengen Chlorwasserstoff einwirken, so dass die Annahme der Bildung von Kupferchlorid wohl erlaubt ist. Haben wir nun Kupferchlorid, so geht die weitere Umsetzung, in deren Verlauf die Salzsäure in Chlor übergeführt wird, wohl nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2$$
$$Cu^2Cl^2 + O = Cu^2OCl^2$$
$$Cu^2OCl^2 + 2HCl = 2CuCl^2 + H^2O$$
$$2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2 \quad \text{u. s. w.}$$

J. Wislicenus giebt für die Umsetzungen des *Deacon*prozesses folgende Erklärung. Er nimmt an, dass das Kupfersulfat $CuSO^4 . H^2O = Cu\langle{OH \atop OSO^3H}$ zunächst durch Salzsäure in ein Chlorkupfersulfat übergeführt werde:

$$Cu\langle{OH \atop O . SO^3H} + HCl = Cu\langle{Cl \atop O . SO^3H} + H^2O.$$

Dies zerfalle bei höherer Temperatur nach der Gleichung

$$2Cu\langle{Cl \atop OSO^3H} = Cl^2 + {Cu . OSO^3H \atop Cu . OSO^3H}$$

und letzteres gehe durch Aufnahme von Sauerstoff und Chlorwasserstoff über in Kupfer- und Chlorkupfersulfat, die ihrerseits bei Zutritt von neuem Chlorwasserstoff wieder obiges Sulfat liefern, so dass der Prozess beliebig weiter gehen könne:

$${Cu . O . SO^3H \atop Cu . O . SO^3H} + HCl + O = Cu\langle{OH \atop OSO^3H} + Cu\langle{Cl \atop OSO^3H}$$

$$Cu\langle{OH \atop OSO^3H} + Cu\langle{Cl \atop OSO^3H} + HCl = Cl^2 + H^2O + {Cu . SO^3H \atop Cu . SO^3H.}$$

Diese oder ähnliche Prozesse müssen sich hier beim *Deacon*prozess abspielen, und gerade obige Gleichungen dürften uns die Ueberlegenheit der Kupferverbindungen über andere Kontaktsubstanzen erklären, bei denen nur Bildung von Oxyd und Chlorid in Betracht kommt, z. B.:

$$MO + 2HCl = MCl^2 + H^2O$$
$$MCl^2 + O = MO + Cl^2$$
$$MO + 2HCl = MCl^2 + H^2O \text{ u. s. w.}$$

Die praktische Ausführung des *Deacon*prozesses ist folgende: Das Salzsäuregas wird direkt den Sulfatöfen und zwar am besten als „Pfannensäure“ (d. h. möglichst schwefelsäurearm) entnommen, die Luft wird zugleich mit dem Gase angesaugt und dies Gemenge wird, nachdem es in Uförmigen Ueberhitzern auf 400° erhitzt wurde, in den Zersetzungsapparat eingeleitet. Dies ist ein eiserner, innen ausgemauerter Turm, in welchem zerschlagene Ziegelsteine, mit Kupfersulfat oder Kupferchlorid getränkt, lose aufgeschichtet sind.

Schwierigkeiten bietet die Festhaltung der Temperatur auf 400°; ferner werden die Ziegelbrocken durch Flugstaub (Ferrichlorid und Ferrisulfat) allmählich unwirksam. Das Chlorgas, das so erhalten wird, ist mit Stickstoff etc. gemischt und enthält nur 8—10 % Chlor; zur Entfernung der unzersetzt gebliebenen Salzsäure passiert es Kokstürme mit Wasser, worauf es wieder zum Trocknen durch Schwefelsäure geleitet werden muss. Direkt verwendbar ist es zur Herstellung von Kaliumchlorat; um es auch zur Chlorkalkfabrikation benutzen zu können, hat man eigene, wirksamere Absorptionskammern (Etagenkammern mit durchlochten Böden, drehbare Cylinder oder Cylinder, in denen der Kalk durch Schnecken dem Chlor entgegengeführt wird) konstruiert.

Da die Sulfatöfen im Anfange des Betriebes stärkeres, später schwächeres Salzsäuregas liefern, entnimmt man das Glas alternierend 2 Sulfatöfen. Um reinere, möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure verwenden zu können, absorbiert man (Rhenania) die von dem Sulfatofen kommenden Gase in Wasser und entwickelt aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von 60grädiger Schwefelsäure unter Einblasen von Luft reineres Gas.

Chlorkalk. Ehe wir die neuen Versuche, Chlor auf anderem Wege darzustellen, besprechen, wollen wir nun übergehen auf die Verwendung des Chlors zur Gewinnung von Chlorkalk und sonstigen Chlorprodukten.

Die Verwendung des Chlors zur Herstellung von Bleichverbindungen beginnt mit der Erzeugung der in der chemischen Fabrik zu Javelle seit 1792 auf Anregung *Berthollet's* hergestellten Eau de Javelle (Chlorkali), nahm aber erst grösseren Aufschwung durch *Tennant's* Einführung des festen Chlorkalks (Glasgow 1799). Die Produktion Englands, des Hauptproduzenten, an Chlorkalk betrug 1890 150 000 t, wozu noch 5000 t Kaliumchlorat kommen.

Lässt man Chlor in der Kälte auf Kalilauge einwirken, so entsteht neben Chlorkalium Kaliumhypochlorit:

$$Cl^2 + 2KOH = ClK + ClOK + H^2O,$$

während bei höherer Temperatur nach

$$Cl^6 + 6KOH = 5ClK + ClO^3K + 3H^2O$$

neben Chlorkalium Kaliumchlorat gebildet wird. Analog verläuft die Reaktion bei Verwendung von Kalkmilch, es entsteht neben Chlorcalcium je nach den Bedingungen Calciumhypochlorit oder Calciumchlorat:

$$2Cl^2 + 2Ca(OH)^2 = CaCl^2 + Ca(ClO)^2 + 2H^2O$$
$$12Cl^2 + 6Ca(OH)^2 = 5CaCl^2 + Ca(ClO^3)^2 + 6H^2O.$$

Diese Gemenge von 1 Mol. Chlorid und 1 Mol. Hypochlorit sind die sog. Bleichsalze oder Bleichflüssigkeiten und in dem durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch hergestellten „flüssigen Chlorkalk" haben wir in der That als Bleichsalz das Gemenge von 1 Mol. $CaCl^2$ und 1 Mol. $Ca(ClO)^2$. Anders jedoch verläuft die Sache bei Anwendung festen Calciumhydroxydes und dem hiebei entstehenden Produkt kommt, wie zuerst *Odling* angab, die Formel eines Chloridhypochlorites $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ (mit 49% Chlor) zu; es entsteht nach der Umsetzungsgleichung

$$Ca{<}^{OH}_{OH} + Cl^2 = Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H^2O.$$

Durch Wasser wird dieses Calciumchloridhypochlorit in obiges Bleichsalz übergeführt:

$$2Ca{<}^{Cl}_{OCl} = CaCl^2 + Ca(OCl)^2.$$

Die Annahmen von *Stahlschmidt*, wonach der Chlorkalk auf 1 Mol. Chlorcalcium 2 Mol. basisch unterchlorigs. Calcium $\left(Ca{<}^{OH}_{OCl}\right)$ enthalte, und von *Muspratt* und *Göpner*, wonach der Chlorkalk ein Oxychlorid $Ca{<}^{O}_{Cl^2}$ eines vierwertigen Calciums sei, dürften, besonders durch die Untersuchungen *Lunge's*, widerlegt sein.

Wird Chlorkalk mit Säure zusammengebracht, so giebt er sein Chlor als freies Chlor ab, nach

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + SO^4H^2 = CaSO^4 + Cl^2 + H^2O;$$

ebenso der flüssige Chlorkalk nach

$$CaCl^2 + Ca\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix} + 2SO^4H^2 = 2CaSO^4 + Cl^4 + 2H^2O.$$

Das so erhältliche Chlor ist das sog. wirksame Chlor. Theoretisch würde man sonach im Stande sein, durch Einwirkung von reinem Chlor auf Calciumhydroxyd einen Chlorkalk mit 49 % wirksamem Chlor zu erzeugen, wenn obige Bildungsgleichung völlig glatt verliefe; in Wirklichkeit hat der technisch im Grossen hergestellte Chlorkalk ca. 36 % wirksames Chlor, im Kleinen lässt sich ein solcher mit 40—42 % herstellen. Es bleibt stets unverändertes Calciumhydroxyd vorhanden, ferner entsteht durch die mit dem Chlor zutretende Salzsäure Calciumchlorid. Letzteres bildet dann mit dem Hydroxyd wohl basisches Chlorid (Oxychlorid), wodurch sich die geringe Zerfliesslichkeit des Produktes erklären dürfte.

Lunge fand in einem sorgfältig hergestellten Chlorkalk:

Bleichendes Chlor	40,08 %	mit 31,64 % CaO
Chlor als $CaCl^2$	1,27 „	„ 1,00 „ „
Chlor als Chlorat	0,20 „	„ 0,11 „ „
CO^2	1,24 „	„ 1,58 „ „
		34,03 % CaO

Da der Gesamtgehalt an Kalk = 40,7 % betrug, waren noch 6,4 % CaO als Calciumhydroxyd vorhanden.

Der Chlorkalk ist ein weisses, bei starker Ware mit Knollen untermischtes Pulver; letztere sollen bei guter Ware auch im Innern völlig umgewandelt sein und nicht etwa aus Kalkhydrat bestehen. An der Luft zieht er Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfliesst schliesslich. Er besitzt einen eigentümlichen Geruch, den man wohl nur irrtümlich der durch die Kohlensäure der Luft freigewordenen unterchlorigen Säure zuschreibt. Mit wenig Wasser angemacht, gesteht er allmählich zu einem steifen Brei; mit mehr Wasser angerieben, löst er sich unter Hinterlassung eines Rückstandes, der grösstenteils aus Calciumhydroxyd besteht, aber noch bleichendes Chlor enthält. Diese Lösung, die alkalische Reaktion und den Geruch des Chlorkalks besitzt, wird zum Bleichen benutzt.

Der Chlorkalk zersetzt sich allmählich auch bei völligem Luftabschluss; er verliert langsam an Chlor, am meisten im Sonnenlicht, weniger in dunkeln Fässern, wohl unter Entwicklung von Sauerstoff nach

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O.$$

Der Gehalt wird chlorometrisch bestimmt und nach Prozenten wirksamen Chlors bezeichnet; in Frankreich rechnet man nach Graden

Gay-Lussac, gleich der Anzahl Liter Chlorgas, die durch Säuren aus 1 kg entwickelt werden.

Darstellung des Chlorkalks. Der zur Herstellung des festen Chlorkalks verwendete Kalk muss rein und gut gebrannt sein; er wird in wenig Wasser gleichmässig gelöscht, dann werden die gröberen ungelöschten Stücke ausgelesen, der gelöschte Teil aber gesiebt. Das Kalkhydrat darf bei der Verwendung nicht absolut trocken sein; solches würde das Chlor zu langsam absorbieren. Man rechnet 6, höchstens 8 % überschüssiges Wasser; mehr Wasser würde die Bildung dichter Klumpen begünstigen, die im Innern unzersetzten Kalk einschliessen.

Die Einwirkung des Chlors auf den Kalk findet bei der Darstellung festen Chlorkalks in den sog. Chlorkalkkammern statt. Diese meist aus Blei hergestellten Kammern sind 1,5 – 2 m hoch, etwa 10 m breit und 20 – 30 m lang. Auf dem Boden wird der Kalk etwa 7 — 10 cm hoch geschüttet und zur Vergrösserung der absorbierenden Oberfläche mit Furchen durchzogen. Der Boden besteht aus Steinfliesen oder aus Asphaltguss; die Thüren werden aus asphaltierten Eisenplatten hergestellt. Die Einrichtung zur Einführung des Chlorgases liegt an der Decke; dann sind Verbindungsröhren vorhanden, um das Gas aus einer in die andere Kammer zu leiten. Man lässt immer 2 oder 3 Kammern gleichzeitig arbeiten; das frische Gas tritt von den Entwicklern in eine Kammer, welche schon fast fertig ist; aus dieser geht das überschüssige Gas in eine frisch beschickte Kammer. Eine Kammer soll stets disponibel sein, in der das fertige Produkt verpackt und die nachher mit frischem Kalkhydrat beschickt werden kann.

Das Chlor senkt sich zu Boden und wird anfangs rasch, später nur mehr langsam absorbiert; die Temperatur soll nicht über 25° steigen, sonst entsteht zuviel Chlorat. — Der Chlorkalk wird in den Kammern selbst in Holzfässer gepackt. Man rechnet auf 100 Teile Kalkhydrat bei sehr guter Arbeit bis 166 Teile stärksten Chlorkalks. (Ueber die Verwendung des nach *Deacon* erhaltenen Chlors zur Chlorkalkfabrikation s. pag. 514!)

Zur Herstellung flüssigen Chlorkalks (für den eigenen Bedarf in manchen Fabriken üblich) leitet man das Chlorgas in flüssige Kalkmilch ein; diese absorbiert leichter, ist bequemer darstellbar als staubförmiges Kalkhydrat, ausserdem erhält man den Chlorkalk, resp. das Gemenge von $CaCl^2 + Ca(OCl)^2$, direkt in Lösung, was manche Vorteile bietet.

Sonstige Chlorprodukte. Aehnlich wie flüssiger Chlorkalk lassen sich auch andere Bleichflüssigkeiten darstellen.

Die älteste bekannte Bleichflüssigkeit ist, wie bereits erwähnt, das Chlorkali (Eau de Javelle), eine Lösung von $KCl + KClO$, die durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Potaschelösung erhalten wird. Dieser schon 1792 dargestellten Lösung folgte 1820 die von *Labarraque* dargestellte Eau de Labarraque, das sog. Chlornatron, die Lösung von $NaCl + NaOCl$, zu erhalten durch Einleiten von Chlor in Sodalösung oder Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat, -bicarbonat oder -sulfat. Giebt man zu einer Lösung von Chlorkalk Zinksulfat oder -chlorid, so entsteht Zinkoxyd und es wird Chlor in Freiheit gesetzt:

$$CaOCl^2 + ZnCl^2 = ZnO + CaCl^2 + Cl^2.$$

Es können also Zinksalze benutzt werden, um Chlor aus Chlorkalk ohne Anwendung von starken Säuren in Freiheit zu setzen. Wird diese von *Sacc* eingeführte, dann von *Varrentrapp* empfohlene Zinkbleichflüssigkeit beim Bleichen von Papierzeug benutzt, so können das gefällte Zinkoxyd und der gefällte Gips als „Füllstoffe“ gleichzeitig dienen. Für Papierfabriken empfahl *Orioli* eine durch Zersetzen von Chlorkalklösung mit schwefels. Thonerde zu erhaltende Bleichflüssigkeit, die schon früher als *Wilson's* Bleichflüssigkeit bekannt war. Es fällt Gips und geht unterchlorigs. Thonerde in Lösung, die infolge ihres raschen Zerfalls in Chloraluminium und aktiven Sauerstoff zum Bleichen ohne Säuren dienen kann. Auch durch Einleiten von Chlor in Natriumaluminatlösung wird eine solche Lösung erhalten. Eine Bleichmagnesia wird durch Fällen von Chlorkalk mit Bittersalz und Dekantieren vom ausgeschiedenen Gips erhalten; sie zersetzt sich rascher als Chlorkalk und soll rascher bleichen. — Ueber die durch Elektrolyse hergestellten Bleichflüssigkeiten s. sp.!

Von grosser Wichtigkeit ist das chlorsaure Kalium, ClO^3K, zu Oxydationszwecken, z. B. im Anilinschwarzdruck, zur Gewinnung von Sauerstoff etc. verwendet. (Wird teilweise auch durch das leichter lösliche Natronsalz ersetzt.) Es entsteht, wie erwähnt, wenn in heisse Kalilauge Chlor eingeleitet wird; *Gay-Lussac* stellte es zuerst her durch Sättigen einer Lösung von 1 T. KOH in 3 T. Wasser mit Chlor, mehrtägiges Stehenlassen und schliessliches Erhitzen zum Kochen zur Umwandlung des vorhandenen Hypochlorites in Chlorat.

$$6KOH + 6Cl = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O,$$

respektive

$$2KOH + 2Cl = ClOK + ClK + H^2O$$

$$3ClOK = 2ClK + ClO^3K.$$

Technisch verfährt man, um an Kali zu sparen, im Anschluss an die *Liebig*'sche Vorschrift in der Weise, dass man zu Kalkmilch in gusseisernen Cylindern mit Rührwerk Chlorgas unter Umrühren leitet, bis die Bildung von Kaliumpermanganat (oder Kaliumferrat?), d. h. eine Rotfärbung das Ende der Reaktion anzeigt. Es findet bei Einleitung, infolge der Absorption des Chlors, Temperatursteigerung statt, welche die Bildung von Calciumchlorat (neben Calciumchlorid) begünstigt. Den Inhalt des Cylinders lässt man in Kästen absitzen; die geklärten Laugen werden mit einer dem Calciumchlorat entsprechenden Menge von Chlorkalium versetzt; das sich durch Umsetzung bildende Kaliumchlorat wird durch Krystallisation gewonnen und ebenso gereinigt. — Aus dem Kaliumchlorat kann durch Umsetzung mit Kieselfluorwasserstoff das leichter lösliche, deshalb zuweilen bevorzugte Natriumchlorat gewonnen werden.

Auch elektrolytisch wird aus Chlorkalium das Chlorat gewonnen, wie später gezeigt werden soll.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass in neuester Zeit auch durch Druck und Abkühlung, nach Trocknung durch Schwefelsäure, verflüssigtes Chlor in den Handel gebracht wird. Es wird in Stahlgefässen, die auf 50 Atm. Druck geprüft sind, in den Handel gebracht; trocknes Chlor greift die Metalle nicht an. Wird wohl meistens zur Herstellung gechlorter organischer Verbindungen benutzt.

Neue Ziele. Indem ich nun zur Besprechung der in der Technik der Salzsäure- und Chlorgewinnung gegenwärtig sich anbahnenden Umwälzungen übergehe, erinnere ich zunächst an Einiges, was bereits früher gesagt wurde.

Beim *Leblanc*prozess ist es hauptsächlich die bei der Ueberführung des Chlornatriums in Sulfat abfallende Salzsäure, die infolge ihrer Verwendbarkeit zur Gewinnung der Chlorprodukte den Prozess eben noch pekuniär lohnend macht, ja die zur Aufrechthaltung desselben zwingt, weil wir eben Salzsäure und Chlor haben müssen. Bei dem sonst unter günstigeren Bedingungen arbeitenden *Solvay*prozess ist der Missstand, dass hier die Salzsäure des Chlornatriums nicht nutzbar gemacht werden kann, sondern als wertloses Chlorcalcium ausscheidet, die Ursache davon, dass er den *Leblanc*prozess vorderhand nicht völlig verdrängen kann.

Bei der Verwendung nun der Salzsäure des *Leblanc*prozesses zur Chlorgewinnung unter Zuhilfenahme des *Weldon*verfahrens wird nur $^1/_3$ des Chlors der im Ganzen verbrauchten Salzsäure wirklich in Chlor übergeführt, $^2/_3$ gehen als Chlorcalcium bei der Braunsteinregeneration

verloren. Bei Anwendung des *Deacon*verfahrens steht es zwar etwas günstiger, aber selbst bei Zugutemachung der beim Waschen des Chlors kondensierten Salzsäure wird auch hier höchstens die Hälfte der Salzsäure als Chlor erhalten.

Deshalb ist man sowohl von Seiten der *Leblanc*-, als der *Solvay*-sodatechniker bestrebt gewesen, neue Methoden zur Abstellung dieser Missstände zu ersinnen und kam übereinstimmend dazu, als vermittelndes Glied in die Prozesse das Chlormagnesium einzuschalten, wie gezeigt werden soll.

Das Chlormagnesium wird nun aber in grösster Menge, wie wir gesehen haben, in Stassfurt als wertloses, ja lästiges Nebenprodukt erhalten, und auch hier ist man deshalb bestrebt, aus dem Chlormagnesium in lohnender Weise Salzsäure, bezw. Chlor darzustellen.

Endlich sind in neuerer Zeit hinzugekommen die Bestrebungen, Chlor neben Alkalien durch elektrolytische Zersetzungen der Alkalichloride zu erhalten, wie man ja auch durch elektrolytische Zerlegung des Chlormagnesiums zum Chlor, bezw. zu Bleichflüssigkeiten zu gelangen strebt.

Fast alle diese Prozesse sind über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen, und über die wirklich in die Praxis übergegangenen Methoden ist nur wenig in die Oeffentlichkeit gedrungen. Wir müssen uns deshalb meist auf die Angaben beziehen, die in den Patentschriften niedergelegt sind. Diese hat neuerdings *N. Caro* in seiner Schrift „Darstellung von Chlor und Salzsäure unabhängig von der Leblancsodaindustrie“ gesammelt und seiner Einteilung will auch ich hier folgen. Er unterscheidet und bespricht:

1. die Verfahren von *Solvay* (*Mond*, *Eschelmann* etc.), die auf dem eigentlichen Gebiet der Ammoniaksodaindustrie entstanden sind;
2. die Verfahren von *Weldon* (*Pechiney* etc.), die zu Gunsten der Leblancsodaindustrie angestrebt wurden;
3. diejenigen Verfahren, die auf der Benutzung der Produkte der Stassfurter Industrie beruhen;
4. die Verfahren, welche die Verwertung des Kochsalzes unabhängig vom *Leblanc*- und *Solvay*verfahren anstreben;
5. die Verfahren der Chlorindustrie, die sich der Elektrizität als Kraftquelle bedienen.

1. **Auf dem Gebiete der Ammoniaksodaindustrie entstandene Verfahren.** Das erste von *Solvay* genommene Patent (1877) führt

den Titel „Methode zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, sowie Verwertung der dabei entstehenden Nebenprodukte" und enthält schon den ganzen Plan der Gewinnung von Chlor aus Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, obwohl das letztere z. Z. beim *Solvay*prozess noch nicht erhalten wurde; die späteren Patente *Solvay's* bilden nur eine Ergänzung zu diesem ersten, indem sie Angaben über die beim *Solvay*chlorprozess angewendeten Apparate etc. enthalten. (Es sollte zunächst das beim Ammoniaksodaprozess abfallende Chlorcalcium zur Verwendung gelangen; da aber Chlormagnesium sein Chlor leichter abgiebt, ging *Solvay* dazu über, in diesen Prozess Magnesia zur Wiedergewinnung des Ammoniaks — vgl. pag. 461 — einzuführen, wobei nach

$$MgO + 2NH^4Cl = MgCl^2 + 2NH^3 + H^2O$$

neben Ammoniak Chlormagnesium als zweites Produkt entsteht.)

Solvay beabsichtigte nun, das Chlorcalcium, bezw. Chlormagnesium mit Kieselsäure, Thonerde oder Thonerdesilicaten zu mengen und das Gemisch einer hohen Temperatur und einem Luftstrome auszusetzen, wobei sich ein grosser Teil der Kieselsäure, bezw. der Thonerde mit dem Kalk zu Calciumsilicaten, bezw. zu Calciumaluminaten verbinde und das Chlor, vermischt mit dem Stickstoff der Luft und dem bei der Reaktion nicht verbrauchten Sauerstoff, entweiche; beispielsweise nach

$$CaCl^2 + SiO^2 + O = CaSiO^3 + Cl^2.$$

Seien die angewendeten Substanzen oder die eintretende Luft feucht, so entwickle sich ausser dem Chlor auch Salzsäure. Letztere lasse sich zwar durch Waschen von Chlor trennen, doch könne man deren Bildung durch ein vorangehendes Austrocknen der verwendeten Materialien und der Luft vermeiden. Ferner bespricht er im Patente die Gewinnung von Salzsäure, die sich z. B. nach

$$Al^2O^3 + 3CaCl^2 + 3H^2O = Al^2O^6Ca^3 + 6HCl$$

bildet, und giebt an, es sei hiezu nur in obigem Verfahren die Luft ganz oder teilweise durch Wasserdampf zu ersetzen.

Was die Gewinnung von Salzsäure betrifft, so suchte bereits *Pelouze* die Zersetzung von Calciumchlorid mittels überhitzten Wasserdampfes durch Zusatz von Sand, Thon u. dgl. zu fördern; völlig originell ist im *Solvay*'schen Patente der Gedanke, Chlor aus dem Calcium-, bezw. Magnesiumchlorid durch Ueberleiten von überhitzter trockner Luft zu gewinnen.

Auf die Zusatzpatente, die zum guten Teile Abänderungen der

Apparatur betreffen, sei hier nicht eingegangen. *Solvay* hatte 1883 in einer Fabrik bei Nancy begonnen, die Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalcium im Grossen auszuführen. Durch die Menge anzuwendenden Dampfes wurde jedoch nur eine sehr verdünnte Salzsäure erhalten; um sie zu konzentrieren, wurde das Gemisch von Salzsäure- und Wasserdampf in eine konzentrierte Chlorcalciumlösung geleitet, welche das Wasser zurückhält, die Säure aber entweichen lässt. Dies Verfahren war umständlich und teuer, deshalb war *Solvay* auf Umgestaltung des Ofens bedacht und gelangte, während er anfänglich die Zersetzungsapparate von aussen erhitzte, schliesslich dazu, die Feuergase in das Innere derselben zu leiten, um so an Heizmaterial zu sparen. Das erzeugte Chlor, das mit mehreren Hundertsteln Kohlensäure vermischt ist, sollte in Kalkmilch geleitet und so Chlorkalk erzeugt werden, der von dem im Gasgemischung erhaltenen Chlorwasserstoff unter Entbindung von starkem Chlor wieder zersetzt wird. — Auch auf die Behandlung von Carnallit und Kainit hat *Solvay* sein Verfahren übertragen.

Auf etwas anderem Wege ging *Eschelmann* vor, um unter Verwendung eines andern chemisch wirkenden Zersetzungsmittels die völlige Zersetzung der chlorhaltigen Rückstände zu erlangen. Er liess äquivalente Mengen Chlorcalcium und Magnesiumsulfat (Kieserit oder Bittersalz) mahlen, mischen und mit Wasser zu steifem Brei anrühren. Diese Masse sollte einer mässigen Glühhitze ausgesetzt und die dabei nach

$$CaCl^2 + MgSO^4 + H^2O = MgO \,.\, CaSO^4 + 2HCl$$

neben basischem Calciummagnesiumsulfat entstehende Salzsäure aufgefangen und verdichtet werden. Es soll so sämtliche Salzsäure gewonnen werden. Analog lässt sich Salzsäure aus Magnesiumchlorid durch Behandlung mit Magnesium- oder Calciumsulfat gewinnen; dagegen tritt Chlorcalcium mit Calciumsulfat nicht in Reaktion. Der bei obigen Zersetzungen entstehende basische Rückstand sollte zur Wiedergewinnung des Ammoniaks beim *Solvay*prozesse dienen; es entstehe dann Magnesiumchlorid neben Calcium-, bezw. Magnesiumsulfat, welches Gemenge wiederum Salzsäure liefern könne. — Aus dem basischen Magnesiumsulfat sollte auch durch Kochen mit Wasser neben aufs Neue anwendbarem Bittersalz Magnesia sich gewinnen lassen.

Dieses aussichtsvolle Verfahren, das gestattet hätte, die grossen Mengen von Carnallit und Kieserit nützlich zu verwerten, wie auch die früheren *Solvay*'schen Vorschläge erwiesen sich als überflüssig, da von *Solvay* (1890) gezeigt wurde, dass Chlormagnesium auch ohne jeden Zusatz bei Rotglut unter der Einwirkung von Luft Chlor, bezw. der von Wasserdampf Salzsäure abgiebt.

Zu beachten sind hiefür auch die folgenden thermochemischen Ausführungen: Beim Ueberleiten von Wasserdampf entsteht neben Magnesia Salzsäure unter Verbrauch von 20 000 W.E., denn

$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$$
$$-151\,000 - 57\,000 + 144\,000 + 44\,000 = -20\,000.$$

Der Uebergang von Chlormagnesium in Chlor beim Ueberleiten von Luft erfordert nur 7000 W.E., denn

$$MgCl^2 + O = MgO + Cl^2$$
$$-151\,000 + 144\,000 = -7000$$

Nimmt man noch an, dass sich aus dem feuchten Chlormagnesium erst Magnesiumhydroxyd bilde, so wären, da dessen Bildungswärme = 149 000 W.E., gar nur 2000 W.E. erforderlich:

$$-151\,000 + 149\,000 = -2000.$$

Es stellt sich sonach im Wärmebedarf die Herstellung von Salzsäure ungünstiger als die von Chlor *(Fischer)*.

Die Vorschriften des Patentes von *Solvay* nun sind folgende: Es soll zur Herstellung von Chlor geschmolzenes Chlormagnesium mit heisser Luft behandelt werden. Chlormagnesium oder das krystallisierte Salz ($MgCl^2 . 6H^2O$) wird in einem Luftstrom auf eine 120° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Man kann das Chlormagnesium durch diese Behandlung auf einen Gehalt von 80% wasserfreien Salzes bringen, ohne dass es der Schmelzung unterliegt oder dass Chlor als Salzsäure verloren geht. Einmal in diesen Zustand versetzt, kann das Salz weit höhere Temperaturen vertragen, ohne zu schmelzen, und gelingt es durch weiter getriebene Erhitzung, fast das ganze Wasser demselben zu entziehen. Um aber von vornherein ein magnesiareiches Magnesiumchlorid zu erhalten und auf diese Weise ein frühes Schmelzen derselben zu verhüten, wird in die heisse Lösung des wasserhaltigen Salzes, die beim Abkühlen $MgCl^2 . 6H^2O$ liefern würde, eine gegebene Menge, z. B. 50% wasserfreien Chlorides eingemischt, worauf man durch Abkühlen eine feste Masse erhält, die zu Stücken zerbrochen wird. Letztere können nunmehr in einem stehenden Apparate bis auf 3—400° erhitzt werden, ohne Schmelzung zu erleiden. Bei dieser Temperatur werden dann auch die Stücke der Einwirkung eines trockenen Luftstromes ausgesetzt, um ihnen den Wassergehalt zu entziehen. Der Chlorentwicklungsprozess wird dann so ausgeführt, dass man das wasserfreie Chlormagnesium auf feurigem Wege verflüssigt und nach Rotglut der Einwirkung eines Luftstromes unterwirft.

Empfohlen wird hiefür folgende Arbeitsweise: Das Chlormagnesium wird in einem Troge oder einer Retorte eingeschmolzen, entweder durch

äussere Einwirkung oder indem man die Wärme mit dem Luftstrom zuführt. Man lässt den letzteren durch ein Rohr mit innenliegender Düse in das Reaktionsgefäss einströmen; doch darf man den Luftstrom nicht durch den Boden der hiebei entstehenden Lauge selbst einlassen, weil unterhalb der Luftzuführung eine Zone in ruhigem Fluss verbleiben muss. Die sich infolge der Einwirkung der Luft auf das Chlormagnesium bald ausscheidende Magnesia ist dicht und setzt sich bei Innehaltung obiger Vorschrift leicht zu Boden; man entfernt sie durch Abschöpfen vom Boden des Gefässes oder zieht sie zweckmässiger durch einen im Boden vorzusehenden Abstich ab. Die Magnesia wird zwar immer Chlorid beigemischt enthalten; sie lässt sich jedoch sehr gut durch Auslaugen davon trennen, falls man nicht vorzieht, das Gemisch nach einem der bekannten Verfahren auf Chlor zu verarbeiten.

Diese Reaktionsfähigkeit des Chlormagnesiums ist bereits früher ins Auge gefasst worden; schon im Jahre 1886 hatte z. B. *Mc. Dougall* vorgeschlagen, das im Ammoniaksodaverfahren abfallende Chlorammonium mit Magnesia abzudestillieren, das gebildete Chlormagnesium dann wieder zu erhitzen, um alles Chlor als Salzsäure durch Einleiten von Dampf auszutreiben, die zurückbleibende Magnesia aber wieder zu verwenden.

Es sind nun weiter zu erwähnen die von *Mond*, *Eschelmann*, *Solvay* etc. genommenen Patente, die direkt die Verarbeitung des Salmiaks auf Ammoniak und Salzsäure bezw. Chlor bezwecken. Es werden nach den Patenten von *Mond* Salmiakdämpfe bei mindestens 350° über Metalloxyde (Nickel, Kobalt, Eisen, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Mangan etc.) geleitet und so ein leicht zersetzbares Metallchlorid und Ammoniak erhalten. Das Ammoniak entweicht; das Metallchlorid wird dann durch überhitzte trockene Luft in Metalloxyd und Chlor zerlegt. — *Mond* hatte früher ein Patent genommen behufs Gewinnung von Chlor aus Salzsäure in der Weise, dass er Bimstein mit geschmolzenen Chloriden oder Lösungen derselben tränkt, das Chlorid durch Erhitzen in Oxyd verwandelt, über diese Oxyde dann bei hoher Temperatur Salzsäure zur Bildung von Chloriden und Sauerstoff oder Luft zur Regeneration der Oxyde und Bildung von Chlor leitet. (Vgl. pag. 514.)

Das nach längerer Arbeit ausgebildete Verfahren ist nach einem Patente der Deutschen Solvay-Werke in Bernburg jetzt folgendes:

Die Verdampfung des Chlorammoniums wird in einer von aussen erhitzten Retorte (einem gusseisernen Kessel, der innen mit Antimon, bezw. mit einer genügend antimonhaltigen Legierung ausgefüttert ist)

vorgenommen, welche so in den Ofen eingesetzt ist, dass nur ihr unterer Teil die volle Ofenwärme empfängt. Die Retorte wird mit Zinkchlorid bis zu solcher Höhe gefüllt, dass dasselbe sie im geschmolzenen Zustande bis etwas über den Stand der der direkten Ofenhitze ausgesetzten Zone füllt. Das Chlorammonium wird mittelst einer geeigneten Beschickungsvorrichtung im festen Zustande in kleiner Menge entweder mit Zwischenräumen oder ununterbrochen von oben in das Zinkchlorid einfallen gelassen, so dass es rascher Verdampfung unterliegt. Der der Ofenhitze nicht direkt ausgesetzte obere Teil der Retorte muss auf ca. 350° gehalten werden, damit die Chlorammoniumdämpfe sich nicht wieder an der Retortenwandung verdichten.

Die Chlorammoniumdämpfe werden durch mit Antimon, bez. Legierung ausgekleidete Röhren in stehende, oben und unten geschlossene, mit Einlässen und Auslässen für die Gase versehene Cylinder geleitet, in welchen das zur Zerlegung dienende Oxyd bezw. Oxydgemisch enthalten ist. Von den hiezu tauglichen Oxyden wird mit dem besten Erfolge Magnesia benutzt, der etwas Chlorkalium zugesetzt ist. Zweckmässig fügt man zu diesem Gemisch noch einen gewissen Prozentsatz Kaolin und ferner ein wenig Kalk oder Chlorcalcium. Aus dieser Masse werden Kügelchen von 1—1,5 cm Durchmesser geformt, getrocknet und bei Dunkelrotglut gebrannt. Mit den fertigen Kügelchen werden die Cylinder bis zu 2—2,5 m angefüllt, so dass sie am Boden derselben auf einen Doppelboden von Thon oder einer Schicht zerbrochener Ziegel oder auf grösseren Magnesiakugeln aufliegen. Die Cylinder sind aus feuerfesten Steinen aufgemauert und am besten aus mehreren durch Hohlräume getrennten konzentrischen Mänteln gebildet, zwischen denen schlecht wärmeleitendes Material, z. B. wasserfreie Magnesia, eingefüllt ist. Die Heizung des Apparates, bezw. die Regelung der Temperatur für die beiden Phasen des Prozesses geschieht so, dass man je nach der Phase heisses oder kaltes inertes Gas durch den Apparat leitet. Ferner wird der Prozess auch so geführt, dass das zur technischen Verwendung zu schwache Chlorgas, nach der benötigten Wärmezufuhr, an Stelle von heisser Luft in einem zweiten Apparat zur Chlorabtreibung benutzt wird.

Vor der Einführung der Chlorammoniumdämpfe werden die Magnesiakügelchen durch heisses inertes Gas auf etwa 350° erhitzt. Dann lässt man, nach Abstellung der Heizgaszufuhr, die Chlorammoniumdämpfe eintreten; das sich entwickelnde Ammoniak wird am Boden des Cylinders nach einem Absorptionsapparat abgeleitet. Ist genügend Chlorammoniumdampf eingeleitet, d. h. die Reaktionsfähigkeit der Mag-

nesiakügelchen erschöpft, so sperrt man die Chlorammoniumzuleitung ab und lässt nun einen inerten Gasstrom von 5—600° durch die Cylinder streichen. Dieser Strom führt erst Ammoniak, später Salzsäure weg, die kondensiert werden. Ist alle Salzsäure ausgetrieben, so haben die Kügelchen meist die Temperatur von 5—600° angenommen; ist dies nicht der Fall, so lässt man das inerte, möglichst sauerstofffreie Gas (z. B. Kalkofengas) noch weiter durchstreichen.

Haben die Kügelchen obige Temperatur angenommen, so stellt man um und lässt nun mittels Schwefelsäure getrocknete und auf 800 bis 1000° erhitzte Luft durch den Cylinder streichen; diese zersetzt das Chlormagnesium rasch und vollständig und verlässt den Cylinder mit einem Chlorgehalte von 7—10 %; das Chlor ist, bei richtiger Ausführung des Prozesses, im praktischen Sinne frei von Salzsäure, und kann nach Abkühlung direkt in Apparate zur Herstellung von Chlorkalk (nach *Deacon*, vgl. pag. 514) eingeleitet werden. Sobald der Chlorgehalt des Gases geringer wird, führt man das Gas, nach Erhitzung auf 800—1000°, durch einen zweiten, für die Chlorentwicklung fertigen Cylinder, um so das Gas auf den richtigen Chlorgehalt zu bringen. — Ist das Chlor aus dem Cylinder abgetrieben, so lässt man kalte Luft bis zur Abkühlung auf ca. 400° durchstreichen und der Prozess kann von Neuem beginnen.

Nach dem *Mond*'schen Verfahren wird von *Brunner, Mond & Co.* zu Winnington gearbeitet und sollen danach täglich 6000 kg Chlorkalk produziert werden. Aus den Laugen der Carbonisatoren (s. pag. 459) wird das Chlorammonium durch Ausfrierenlassen gewonnen. Ueber die Billigkeit, resp. Rentabilität des Verfahrens bestehen Zweifel. Insbesondere dürfte es, abgesehen von den sonstigen Schwierigkeiten der Durchführung des so diffizilen Verfahrens, kaum möglich sein, sämtliches Chlorammonium durch Ausfrieren zu scheiden, so dass wohl doch die hinterbleibenden Mutterlaugen nach dem alten Verfahren (durch Destillation) aufzuarbeiten wären.

Das Zumischen von Chlorkalium (oder Chlornatrium) zu den die Ueberführung von Chlorammonium in Chlor vermittelnden Oxyden (Magnesia) hatte schon *Eschelmann* vorgeschlagen. — Ein theoretisch interessantes Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure aus Chlorammonium, das nur an der Schwierigkeit der Beschaffenheit widerstandsfähigen Materials für die Gefässe gescheitert zu sein scheint, gab *Witt*. Das Chlorammonium wird mit syrupöser Phosphorsäure in Salzsäure und Ammoniumphosphat umgesetzt; beim Erhitzen giebt das Ammoniumphosphat alles Ammoniak ab und die in den Retorten verbleibende

glasige Phosphorsäure wird in Wasser gelöst und zur Zerlegung neuer Salmiakmengen benutzt. — Ein anderes, *Gilloteaux* patentiertes Verfahren soll in einer Fabrik bei Lyon zur Ausführung gelangen. Aus dem Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen mit Bisulfaten der Alkalien oder des Ammoniaks Salzsäure entwickelt unter Bildung neutraler Sulfate, z. B.

$$2NaHSO^4 + 2NH^4Cl = 2HCl + (NH^4)^2SO^4 + Na^2SO^4.$$

Werden die neutralen Sulfate erhitzt, so wird unter Rückbildung der sauren Sulfate Ammoniak entwickelt:

$$(NH^4)^2SO^4 + Na^2SO^4 = 2NH^3 + 2NaHSO^4.$$

2. **Zu Gunsten der Leblancsodaindustrie angestrebte Verfahren.** Dass die *Leblanc*sodatechniker infolge der Konkurrenz des Ammoniaksodaverfahrens zu Neuerungen getrieben wurden, ist bereits erwähnt; es war hier besonders das *Weldon*verfahren, das als unzulänglich erkannt wurde, und hier setzte auch *Weldon* mit neuen Vorschlägen ein. Er nahm bei der Regeneration des Braunsteins an Stelle von Kalk Magnesia wegen der leichteren Zersetzbarkeit des Magnesiummanganits, doch waren dann immer noch die abfallenden Chlormagnesiumlaugen auf Chlor zu verarbeiten. Aus dem Chlormagnesium sollte durch successive Einwirkung von Wasserdampf und Luft ein grosser Teil der Salzsäure wiedergewonnen werden. Dann sollte wieder aus dem Chlorcalcium nach Zusatz von Magnesia durch Einwirkung von Kohlensäure Calciumcarbonat neben Chlormagnesium dargestellt oder das Chlorcalcium durch Kieselsäure im Wasserdampfstrom zerlegt werden. Ein weiteres Patent nahm *Weldon*, nach welchem analog dem *Solvay*'schen Patente unter Verwendung oxydischer Zuschläge, hier von Magnesiummanganit (der Braunsteinregeneration), die Gewinnung von Chlor aus den Chloriden bewirkt werden sollte. Das dem jetzigen *Weldon-Pechiney*-Verfahren zu Grunde liegende Prinzip der Chlordarstellung unter Verwendung von Magnesiumoxychlorid ist in einem Patente *Weldon's* vom Jahre 1881 enthalten: Es sollte die Lösung des Chlormagnesiums auf 33% Gehalt konzentriert werden (bei stärkerem Eindampfen entwickle sie Salzsäuredämpfe), dann sollte sie mit Magnesia gemischt und das hart gewordene Magnesiumoxychlorid in Stücke zerschlagen werden; diese sollten in einem Strome von Luft oder Verbrennungsgasen oder Dampf erhitzt werden.

Aus diesem Verfahren hat sich dann das jetzige von *Pechiney* in die Praxis eingeführte *Weldon-Pechiney*verfahren zur Ueberführung von Salzsäure in Chlor unter Vermittlung von Magnesiumoxychlorid entwickelt, über dessen Ausführung in der Fabrik zu S a l i n d r e s *Dewar*

folgende Mitteilungen machte. Es zerfällt das Verfahren in fünf Operationen: 1) Auflösung der Magnesia in Salzsäure; 2) Herstellung des Magnesiumoxychlorides; 3) Zerkleinerung und Sortierung des Oxychlorides; 4) Trocknen und 5) Zersetzung desselben.

1) Zum Lösen der Magnesia lässt man in einen Bottich mit Rührwerk die Salzsäure langsam einfliessen und setzt nach und nach die Magnesia zu. Es findet bedeutende Temperaturerhöhung statt; ist diese bis zum Siedepunkt der Lösung gestiegen, so lässt man etwas abkühlen. Enthält der Bottich genügend Magnesiumchlorid, so setzt man Magnesia im Ueberschuss zu, fällt dadurch die Unreinigkeiten, lässt den Niederschlag absitzen, zieht die klare Lauge ab und kocht sie ein, bis sie der Formel $MgCl^2 . 6H^2O$ entspricht.

2) Man stellt nun durch Zusatz von 1,3 Aeq. Magnesia das Oxychlorid her. Zur Mischung dient eine auf Rollen drehbare Eisenpfanne mit Rührern. Die Magnesia wird durch ein Becherwerk in die Pfanne, welche das konzentrierte Magnesiumchlorid enthält, eingetragen. Unter Wärmeentwicklung bildet sich das Oxychlorid und erstarrt zu einer von den Rührern in Stücke zerteilten Masse. Das Oxychlorid hat die Zusammensetzung:

$MgCl^2$	35,00 %
MgO	19,84 „
H^2O	41,16 „
Unreinigkeiten	4,00 „

Es enthält 29,16% Chlor und auf 1 Aeq. $MgCl^2$ 1,316 Aeq. $MgCl^2$.

3) Das Oxychlorid wird in Walzenmühlen zerkleinert und gesiebt; was durch ein 5 Millim.-Maschensieb fällt, wird dem Chlormagnesium bei der Oxychloridbereitung wieder zugesetzt.

4) Das körnige Oxychlorid wird dann getrocknet; dabei soll die Temperatur 300° nicht überschreiten. *Pechiney* verwendet zu Salindres als Trockenkammer einen aus Mauerstein hergestellten Kanal, der von Feuergasen durchströmt und durch den das auf kleinen Wagen befindliche Oxychlorid dem Gasstrom entgegengeführt wird. Das Oxychlorid befindet sich in je 7 Schichten von 5—6 cm Dicke auf den Wagen. Es verliert bis 65% des Wassers und 5—8% des Chlors (als Salzsäure). 100 T. Oxychlorid obiger Zusammensetzung lieferten 73,36 T. Rückstand von folgender Zusammensetzung:

$MgCl^2$	44,45 %	(= 33,30 %)
MgO	28,36 „	
H^2O	21,62 „	
Unreinigkeiten	5,47 „	

5) Die Zersetzung des Oxychlorides geschieht in einem eigentümlichen, von *Pechiney* konstruierten Ofensysteme, bestehend aus zwei Zersetzungsöfen von 3 m Höhe, 3 m Breite und 1 m Tiefe mit je neun vertikalen Zersetzungskammern von 3 m Höhe, 1 m Länge und 0,08 m Breite und einer diesen Zersetzungskammern gemeinsamen Verbrennungskammer. Diese zwei Oefen, resp. ihre Verbrennungskammer werden abwechselnd mit einem dritten, fahrbaren Ofen, einem Regenerativbrenner im Grossen, verbunden. Es ziehen durch diesen Brenner die von einem Generator kommenden Gase in die Verbrennungskammer des eben vorzuheizenden Zersetzungsofens und mischen sich dort mit der gleichfalls durch den Brenner zugeführten Luft. Die Verbrennungsgase ziehen von oben nach unten durch die Zersetzungskammern, das Mauerwerk derselben erhitzend, gehen dann durch den Brenner zurück, das Heizgas desselben vorwärmend und schliesslich nach dem erwähnten Trockenkanal entweichend. Sind die Wände der Zersetzungskammern auf Rotglut erhitzt, so wird der Brenner an den zweiten Zersetzungsofen gefahren, um diesen zu erhitzen, während im ersten Zersetzungsofen nun die Zersetzung des Oxychlorides vorgenommen wird.

Das Oxychlorid wird rasch von kleinen Kippkarren aus in die Zersetzungskammern eingeschüttet und dann, nach Verbindung der Zersetzungskammern mit dem Systeme zur Kondensation und Absorption des Chlors, ein Luftstrom durch die Kammern gesaugt. Das Oxychlorid wird durch die in den Wänden der Kammer aufgespeicherte Wärme rasch erhitzt und es entweicht ein Chlor und Salzsäure enthaltendes Gas. Dies geht zunächst durch einen eigenartig geformten Kühler zur Kondensation der Salzsäure, dann in die Chlorabsorptionsapparate. Aus den Zersetzungskammern wird das Oxyd herausgeschafft und durch Anheizen eine neue Operation eingeleitet. Das den Kammern entnommene Oxyd wird nach künstlicher Abkühlung gesiebt; die siebfeine Magnesia geht zur Darstellung neuen Oxychlorides; das Siebgrobe geht in die Zersetzungskammern zurück.

Für je 100 T. Chlor im Oxychlorid erhält man

45,23 T. freies Chlor,
39,77 „ Chlor als Salzsäure,
15,00 „ Chlor im Zersetzungsrückstand.

Da beim Trocknen des Oxychlorides (s. o.) 6,6 % Chlor verloren gehen, erhält man aus 100 T. ursprünglich in Arbeit genommenen Chlors

42,25 T. freies Chlor,
37,15 „ Chlor als Salzsäure,
14,00 „ Chlor im Rückstand,
6,60 „ Chlorverlust beim Trocknen.

Rechnet man weiter 5 % Chlor als sonstigen Verlust, so werden, da das Chlor im Rückstand, sowie die Salzsäure in den Betrieb zurückgehen, 78 % des in Arbeit genommenen Chlors im freien Zustande erhalten.

Wenn auch manche Bedenken gegen die Ausführbarkeit des Verfahrens bestehen und geäussert wurden, so ist doch festzuhalten, dass in Salindres nach dem Verfahren gearbeitet wird und dass auch eine österreichische Fabrik dasselbe aufgenommen hat.

Dem *Weldon-Peschiney*verfahren stellte sich (1888) das *Schlösing*'sche an die Seite. Es wird dabei nach dem ursprünglichen Patent die Magnesiumchloridlösung in offenen Pfannen konzentriert, bis die Temperatur auf 165—170° C. steigt. Die dann breiartige Masse wird über die Sohle eines Flammofens geleitet, so dass die Hitze von oben einwirkt und sich beim Umrühren porige feste Körner bilden, welche noch 30 % Wasser enthalten; dabei entweichen 3—5 % Chlor als Salzsäure, die geeignet kondensiert werden kann. Die körnige Masse wird nun in einer mit Ableitungsrohr versehenen Retorte auf Rotglut erhitzt. Es entweichen Wasserdampf und Salzsäure; der Retortenrückstand besteht aus Magnesia und wasserfreiem Magnesiumchlorid und enthält 40—50 % Chlor. Die so erhaltene poröse Masse soll bei dunkler Rotglut durch Luft vollständig zersetzt werden und ein Gasgemenge liefern, welches 30 Vol. % Chlor enthält.

Zur Ausführung des Verfahrens hat *Schlösing* einen Schachtofen konstruiert, dessen Mauerwerk so eingerichtet ist, dass es als Wärmespeicher dient, und der zu kontinuierlichem Betriebe geeignet ist: von Zeit zu Zeit werden unten die zersetzten Stücke herausgenommen und oben frische nachgefüllt. Nach diesem Verfahren wurde in England eine Fabrik errichtet, die sich bewährt haben soll; doch fehlen nähere Angaben. — Nach einem weiteren Patente will *Schlösing* liegende Gefässe zur Zersetzung, resp. Trocknung des Chlormagnesiums verwenden; praktisch ist das Verfahren noch nicht ausgeführt.

3. **Auf Benutzung der Stassfurter Produkte beruhende Verfahren.** Bereits früher ist gesagt wurden, dass gerade für Stassfurt die Verwertung des in grösster Menge abfallenden Chlormagnesiums durch Ueberführung in Chlor oder Salzsäure von grösster Bedeutung sein würde, und es sind auch in Stassfurt grosse Anstrengungen gemacht worden, eine neue Chlorindustrie dort einzuführen.

Die Verfahren von *Solvay* und *Weldon-Pechiney* konnten sich nicht einbürgern, allein die vielen neuen Versuche der Stassfurter Industrie zeigen doch im Wesentlichen Anlehnung an diese Verfahren.

An eines der *Weldon*'schen Patente reiht sich das Patent von *Townsend* an, der Chlormagnesium mit Manganoxyd mischen und das Gemenge durch erhitzte Luft zersetzen wollte. An das *Pechiney*-verfahren schliesst sich das Patent von *Ramdohr, Blumenthal & Co.* an, die zu Chlormagnesium Magnesit setzen und das Gemisch unter Ueberleiten von Luft auf Rotglut erhitzen, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhört, worauf das zurückbleibende Oxychlorid durch Wasser in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt werden soll. Die vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall arbeiten nach eigenen Patenten, die Annäherung an den *Weldon-Pechiney*-prozess zeigen, aber in Konstruktion und Ausführung davon verschieden sind; auch Annäherung an *Solvay* und *Schlösing* findet sich. Auch *Nithack*'s Verfahren ist dem *Pechiney*'s und *Schlösing*'s ähnlich. Nach dem Verfahren von *Heyne & Bohlig* wird Magnesiumchlorid mit Holzsubstanz vermischt und das nur feucht sein sollende Gemenge in Retorten unter Luftabschluss nach und nach zur dunklen Rotglut gebracht, wobei die entweichende Salzsäure kondensiert wird. Die Magnesiakohle dient als Kesselsteinmittel oder als Ersatz für Tierkohle. Die Eigenschaft des Calciumchlorides, sein Wasser erst bei höherer Temperatur als das Magnesiumchlorid abzugeben, will *Konther* benutzen und mischt dem wasserhaltigen Chlormagnesium wasserhaltiges Chlorcalcium bei; das Gemisch wird bis zum Schmelzen erhitzt. Es entweicht zuerst Salzsäure aus dem wasserhaltigen Magnesiumchlorid, dann bei höherer Temperatur Wasser aus dem Calciumchlorid in überhitztem Zustande, so dass es zersetzend auf den Rest des Magnesiumchlorides einwirkt. Die Salzsäure wird kondensiert und die Magnesia durch Auslaugen vom Calciumchlorid befreit; letzteres geht in den Betrieb zurück. Setzt man Manganoxyd zu, so entweicht statt Salzsäure Chlor; auch das Manganoxyd wird regeneriert. — Alle diese Verfahren streben das Ziel an, die Trocknung und die Zersetzung des Chlormagnesiums möglichst in einer und derselben Operation in einem Apparate durchzuführen, der sich deshalb in der Konstruktion von *Solvay*'s und *Pechiney*'s Apparaten unterscheidet.

Bei den Patenten des Salzbergwerks Neustassfurt wird der Bau von Oefen gesichert, die eine bessere Ueberwachung der Zersetzung des Chlormagnesiums und eine gute Ausnützung der Feuergase ermöglichen sollen. Diese Anforderungen bedingen lange Muffeln, in denen das Chlormagnesium nach dem Grade der fortschreitenden Zersetzung den Feuergasen entgegen bewegt wird, um an der heissesten Stelle als Magnesia herausgezogen zu werden. Bewährt soll sich haben

ein als Etagenmuffelofen konstruierter Ofen von *Heinzerling* und *Schmidt*, der an die Erzröstöfen von *Eichhorn* und *Liebig* (pag. 409) erinnert. Dann sind noch und zwar von *Vogt* und von *Mond* rotierende Oefen in Vorschlag gebracht worden. – In neuester Zeit hat das Salzbergwerk Neustassfurt unter Direktion von *Precht* die Chlordarstellung eingeführt und verkauft auch Chlorkalk; Salzsäure wurde schon früher von Stassfurt aus in den Handel gebracht. Doch scheinen noch viele Schwierigkeiten zu überwinden zu sein.

Ein weiteres, ursprünglich für Stassfurt ausgearbeitetes Verfahren ist das von *de Wilde*, bei dem die Vorschläge von *Eschelmann* (pag. 522) und *Konther* (pag. 531) benutzt werden; nur wird das basische Magnesiumsulfat, resp. die Magnesiachlorcalciummischung nicht mit Wasser ausgelaugt, sondern es werden diese gebrannten Rückstände pulverisiert und in eine neue Lösung von Chlormagnesium (Endlauge der Chlorkaliumfabrikation) eingeführt. Diese Mischung wird verdampft, im Sulfatofen calciniert. Der Rückstand kann ein zweites, selbst drittes Mal wieder zur Zersetzung von Chlormagnesium gebraucht werden; schliesslich hinterbleibt ein an Magnesia reicher Rückstand, der mit siedendem Wasser gelaugt wird: die Lösung von Magnesiumsulfat, bezw. Chlorcalcium geht in den Betrieb zurück, das Magnesiumhydroxyd wird durch Brennen in Magnesia übergeführt. Es sollen so mehr als 90 % des gebundenen Chlors als Salzsäure gewonnen werden. — Daraus und aus einem Patente von *Reychler* hat sich das *de Wilde-Reychler*sche Verfahren entwickelt: Erhitzt man das durch Schmelzen gleicher Aequivalente von krystallisiertem Magnesiumsulfat, Chlormagnesium und Manganchlorür erhaltene fast wasserfreie Gemenge dieser Stoffe bei Luftzutritt auf Rotglut, so entweicht Salzsäure und Chlor. Wenn man den $Mg^3Mn^3O^8$ neben $3MgSO^4$ enthaltenden Rückstand auf 425° erhitzt und einen Strom Chlorwasserstoffgas darüber leitet, so entsteht Chlor und Wasserdampf:

$$3MgSO^4 + 3Mg^3Mn^3O^8 + 16HCl = $$
$$3MgSO^4 + 3MgCl^2 + 3MnCl^2 + 8H^2O + 2Cl^2.$$

Man erhält so $^1/_4$ der in den angewendeten Salzsäure enthaltenen Chlormenge als freies Chlor. Gegen Ende der Reaktion nimmt der Chlorgehalt des Gasstromes ab, indem der Chlorwasserstoff unverändert bleibt. Der Rückstand enthält $^3/_4$ des in Reaktion getretenen Chlorwasserstoffs in Form von wasserfreiem Chlormagnesium und Manganchlorür. Erhitzt man diese Masse auf etwa 525° und leitet gleichzeitig einen Strom trockner Luft darüber, so erzeugt man einen Strom von Chlorgas nach der Formel:

$$3MgSO^4 + 3MgCl^2 + 3MnCl^2 + O^8 = 3MgSO^4 + Mg^3Mn^3O^8 + 6Cl^2.$$

Hiedurch wird die Masse wieder erhalten, die durch Behandlung mit Chlorwasserstoffgas bei 425° einen schwachen und bei darauffolgender Oxydation bei 525° einen starken Chlorstrom entstehen lässt.

4. **Vom Leblanc- und Solvayprozess unabhängige Verfahren.** Während die bisherigen Verfahren, soweit sie nicht direkt die Verwertung des in Stassfurt zur Verfügung stehenden Chlormagnesiums bezwecken, sich an den *Leblanc*- oder *Solvay*prozess anschliessen, seien hier einige Verfahren zusammengestellt, die unabhängig von diesen Prozessen die Gewinnung von Salzsäure oder Chlor bezwecken.

Das wichtigste dieser Verfahren, das von *Hargreaves*, ist bereits (pag. 435) besprochen; er lässt, um die Schwefelsäurefabrikation zu umgehen, Röstgase, Luft und Wasserdampf direkt auf das Kochsalz einwirken, wodurch Sulfat und Salzsäure erhalten werden. Daran anschliessend sei das Patent von *Townsend* erwähnt: Zur ununterbrochenen Gewinnung von Sulfat und Chlor wird Chlornatrium oder Chlorkalium mit schwefels. Magnesium und Thon oder Kieselsäure gemischt, getrocknet und erhitzt, so dass sich eine poröse Masse bildet, die in flachen Retorten unter Zufuhr von Dampf zersetzt wird. Durch die gemeinschaftliche Wirkung von Hitze und Dampf auf das in den Retorten befindliche Material werden die Chloride in Sulfate verwandelt, während Salzsäure entweicht. Sie wird mit erwärmter Luft gemengt in Schlangenretorten über ein zu porösen Stücken geröstetes Gemisch aus Braunstein, Thon und Magnesia geführt, das auf 205—315° erhalten wird. Das Gemenge von Luft und Salzsäure wird so in Wasserdampf und Chlor zerlegt. Die Füllung der Schlangenretorten soll keiner Erneuerung bedürfen; die Zersetzung erfolgt nach den Formeln

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$$
$$MnCl^2 + MgO + O^2 = MnO^2 + MgO + Cl^2.$$

Einen anderen Weg will *Raynaud* einschlagen. Er unterwirft ein Gemisch von Seesalz und einem Doppelsulfid von Eisen und Natrium ($Fe^4Na^2S^3$) unter dem Einfluss von freiem Sauerstoff der Rotglut. Es findet Zerlegung unter Entwicklung von Chlor statt nach

$$Fe^4Na^2S^3 + 4NaCl + 18O = 3Na^2SO^4 + 2Fe^2O^3 + 2Cl^2.$$

Hierauf fügt man dem im Ofen verbleibenden Produkte Kohle zu und glüht, wobei Umsetzung vor sich geht nach

$$3Na^2SO^4 + 2Fe^2O^3 + 16C = Fe^4Na^6S^3 + 14CO + 2CO^2.$$

Nach Verlauf einer Stunde entfernt man das gebildete Natronsalz aus

dem Ofen und lässt auf dasselbe einen Strom von feuchter Kohlensäure einwirken: es wird nach

$$Fe^4Na^6S^3 + 2CO^2 + O^2 = 2Na^2CO^3 + Fe^4Na^2S^3$$

Natriumcarbonat neben $Fe^4Na^2S^3$ gebildet; letzteres dient zur Zersetzung neuer Mengen von Seesalz. — Dass hiebei nur das Doppelsulfid von Eisen und Natrium gebildet wird und nicht auch Natriumsulfat und Natriumthiosulfat, beruht angeblich darauf, dass man in die Kammer, in der die Umwandlung in Carbonat stattfindet, neben der Kohlensäure nur so viel Luft eintreten lässt, dass deren Sauerstoff eben zur Bildung des Carbonats hinreicht, im Gegensatz zu *Lunge* und Anderen, welche bei diesem von *Kopp* bereits beschriebenen Verfahren bisher stets einen Ueberschuss von Luft einleiteten.

Ein schon länger bekanntes, *Dunlop* 1853 patentiertes Verfahren bezweckt die Gewinnung von Chlor durch Zersetzung eines Gemenges von Kochsalz und Natronsalpeter durch Schwefelsäure. Es entsteht schwefelsaures Natrium neben Salzsäure und Salpetersäure, die sich dann in Chlorgas, salpetrige Säure und Wasser umsetzen:

$$4NaCl + 2NaNO^3 + 3H^2SO^4 = 3Na^2SO^4 + 4HCl + 2NO^3H$$
$$4HCl + 2NO^3H = 2Cl^2 + N^2O^3 + 3H^2O.$$

Die salpetrige Säure des Gasgemenges wird durch konzentr. Schwefelsäure absorbiert, Chlor nicht; letzteres geht dann direkt zur Verwendung in die Chlorkalkkammern. Die Lösung von salpetriger Säure in der konzentr. Schwefelsäure wird mit Wasser gemischt und die so ausgetriebene salpetrige Säure zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. — Diese Methode ist technisch in der *Tennant*'schen Fabrik zu St. Rollox durchgeführt seit Jahren; ihre Anwendbarkeit hängt ab von der Menge des zur Schwefelsäurefabrikation verbrauchten Salpeters.

Ein ähnliches Verfahren liess sich in neuerer Zeit *Taylor* patentieren; auch die Verfahren von *Donald* und von *Davis* bewegen sich in dieser Richtung.

Zur Gewinnung von Chlor aus Salzsäure unter Vermittelung von Braunstein und Salpetersäure hatte *Schlösing* 1862 (neuerdings wieder *Just* 1888) vorgeschlagen, den Braunstein mit dem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure zu behandeln. Es entsteht dabei nach

$$MnO^2 + 2HCl + 2HNO^3 = Mn(NO^3)^2 + Cl^2 + 2H^2O$$

neben Chlor Manganonitrat; die Lösung des Nitrats wird eingedampft und dann das trockne Salz durch höheres Erhitzen nach

$$Mn(NO^3)^2 = MnO^2 + N^2O^4$$

in Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure zerlegt. Aus der Untersalpetersäure wird durch Wasser und Luft wieder Salpetersäure regeneriert:

$$N^2O^4 + O + H^2O = 2HNO^3.$$

Alsberge hat (1889) ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet zur Darstellung von Chlor aus dem Chlorammonium der Sodafabriken. Er hatte zuerst vorgeschlagen, um den beim *Weldon*verfahren angewendeten Braunstein zu regenerieren, die Salzsäure nur in der Menge einwirken zu lassen, dass die Hälfte des Braunsteins unverändert bleibt:

$$2MnO^2 + 4HCl = MnO^2 + MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O.$$

Nun sei Salpetersäure zuzusetzen und auf höchstens 105° zu erwärmen. (In der Praxis soll nach einer Angabe nur auf 50—60°, nach andrer nicht über 80° gegangen werden). Es wird hiebei die zweite Hälfte des Chlors entwickelt, während Manganonitrat entsteht:

$$MnCl^2 + MnO^2 + 4HNO^3 = 2Mn(NO^3)^2 + 2H^2O + Cl^2.$$

Dann erhitze man den Rückstand auf eine nicht ganz bis zur Rotglut steigende Hitze, wobei Braunstein regeneriert wird, während Stickstoffoxyde entweichen und durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden (wie oben!). — *Alsberge* will nun das Verfahren auch mit der Ammoniaksodafabrikation verbinden und zwar in folgender Weise: Die in einer Kolonne von Ammoncarbonat befreite Mutterlauge von Salmiak wird mit dem aus einer früheren Operation stammenden Gemenge von Magnesia und Mangansuperoxyd behandelt:

$$2NH^4Cl + MgO + MnO^2 = MgCl^2 + MnO^2 + H^2O + 2NH^3.$$

Nach Austreibung des Ammoniaks behandelt man mit Salpetersäure:

$$MgCl^2 + MnO^2 + 4HNO^3 = Mg(NO^3)^2 + Mn(NO^3)^2 + Cl^2 + 2H^2O.$$

Der Rückstand wird eingedampft und calciniert:

$$Mg(NO^3)^2 + Mn(NO^3)^2 = MgO + MnO^2 + 2N^2O^4 + O^2.$$

Dann folgt wieder die Regeneration der Salpetersäure. — Nach einem weiteren Vorschlage von *Alsberge* wird die von Ammoncarbonat befreite Salmiaklauge eingedampft und bis zur Sublimation des Salmiaks erhitzt. Das dissocierte Gemenge von NH^3 und HCl wird über pulverförmiges Mangandioxyd geleitet, welches auf etwas unterhalb der Sublimationstemperatur des Salmiaks erhitzt ist. Hier wird die Salzsäure zurückgehalten und das Ammoniak geht in freiem Zustande fort:

$$2NH^3 + 2HCl + 2MnO^2 = MnO^2 + MnCl^2 + H^2O + O + 2NH^3.$$

Der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt u. s. f. (wie oben!).

Ein in die Augen fallender Uebelstand des zweiten Prozesses ist, dass dabei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird und verloren geht; beide Prozesse liefern aber (im Gegensatze zu andern Verfahren) das Chlor in unverdünntem Zustande. Nach *Kolb* haben praktische Versuche (in

halbgrossem Massstabe) die Unzulänglichkeit des zweiten Verfahrens ergeben; das erste Verfahren hat sich bewährt. *Lunge* und *Pret* haben die chemischen Prozesse desselben untersucht und gefunden, dass es thatsächlich möglich ist, die theoretische Ausbeute an starkem Chlor zu erhalten, dass der Braunstein vollständig regeneriert werden kann, dass dagegen ein Verlust von Salpetersäure (ca. 12 %) wahrscheinlich unvermeidlich sei.

5. **Elektrolytische Verfahren.** Dass die Alkalichloride durch Elektrolyse in Metall und Chlor gespalten werden, ist lange bekannt; doch ist es wohl zuerst *Grabau* (vgl. pag. 265) gelungen, aus geschmolzenem Chlornatrium technisch Natrium zu gewinnen. Wässerige Lösungen der Alkalichloride zur Gewinnung von Aetzalkalien und Chlor elektrolytisch zu zerlegen, versuchten zuerst *Wastchuk* und *Glouchoff* (1880), dann *Wollheim* (1881) u. A., aber alle diese Versuche erwiesen sich in der Praxis als undurchführbar. *Obersetzer* fand (1882), dass eine schwache Chlornatriumlösung bei Zersetzung durch den Strom nur Wasserstoff und Sauerstoff, konzentrierte Lösung Natriumhypochlorit und Chlor liefert. Zur selben Zeit zeigten *Lidow* und *Tichomiroff*, dass bei Zersetzung von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium unter Verwendung einer *Gramme*'schen Maschine neben Chlor Hypochlorite und Chorate entstehen. Es findet zuerst ein Zerfall des Chlorids in Chlor und Metall statt. Aus den darauf entstehenden Alkalien bildet sich durch Einwirkung des Chlors Hypochlorit, resp. in Folge der Temperatursteigerung teilweise Chlorat.

Höpfner sagt nun, diese Prozesse seien in der Praxis undurchführbar, weil bei der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle die durch Polarisation begründeten Schwierigkeiten einer vorteilhaften Anwendung der Elektrizität in der Grossindustrie hinderlich seien. Es soll deshalb nach seinem Patente (1884) eine Polarisation durch Benutzung depolarisierender Stoffe an der Kathode, bezw. durch Bewegung der Elektrolyte beseitigt werden, wodurch es gelingen soll, in vorteilhafter Weise Chloride zu zersetzen und das hiebei auftretende Chlor in mannigfaltigster Weise nutzbar zu machen. Um z. B. Chlor auf direktem Wege elektrolytisch aus Kochsalz herzustellen, verwendet man nach *Höpfner* in der Lösung des Chlorides als Anode eine durch Chlor nicht angreifbare leitende Substanz, wie Kohle oder Braunstein, und lässt an ihr die Kochsalzlösung ununterbrochen zu- und abfliessen, wodurch das frei gewordene Chlor abgeführt wird. Die polarisierende und den Strom schwächende Ausscheidung von Wasserstoff an der

Kathode soll dadurch vermieden werden, dass die letztere, welche aus Blei, Kupfer, Eisen etc. bestehen kann, von einer Substanz umgeben, resp. bedeckt ist, welche die Polarisation verhindert, z. B. Salpetersäure, Chromsäure, Lösung von Eisenoxydsalzen, von Kupfersulfat u. s. w. Mit besonderm Vorteil soll die Depolarisation der Kathode aber auch durch in Wasser unlösliche Stoffe erfolgen, welche durch Alkalimetall, resp. Wasserstoff reduzierbar sind, z. B. Bleisuperoxyd, Mennige etc. Bei Benutzung fester Depolarisationsmittel dient als elektrolytische Flüssigkeit der Kathode eine Lösung von Kochsalz (oder einem anderen Chloride). Bei Ausführung des Verfahrens stehen die Elektroden senkrecht nebeneinander oder sie werden übereinander angebracht. Die Kathode mit ihrer Mennigebedeckung liegt dann unterhalb der Chlor entwickelnden Anode. Unter allen Umständen ist dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeiten beider Pole sich nicht vermischen. — Es soll bei genügender Vorsicht reine Natronlauge gewonnen werden können (was *Fischer* ebenso wie die Rentabilität des Verfahrens bestreitet); statt freies Chlor zu erzeugen, könne man auch Oxydation, bezw. Chlorierung bewirken dadurch, dass man mit der Chloridlauge die zu chlorierende Substanz an der Anode langsam vorbeiführt. Ebenso soll es möglich sein, Chlorsauerstoffverbindungen dadurch herzustellen, dass man der Kochsalzlauge an der Anode Alkalihydrat zuführt.

Um nun fast völlig chlorfreie Alkalihydroxyde neben verwertbarem Chlor zu erhalten, haben *Spilker* und *Löwe* (1887) vorgeschlagen, in dem durch eine Scheidewand aus porösem Thon von der Anode getrennten Kathodenraum eine den verwendeten Strommengen entsprechende Zunahme des Alkalis stattfinden zu lassen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass der Inhalt des Anodenraumes durch Calcium- oder Magnesiumhydroxyd alkalisch gemacht wird. Ein schmiedeeisernes Bad dient als Kathode; darin steht ein poröses Thongefäss und in diesem die Anode aus Kohle. Zur Herstellung von Aetzkali und Kaliumchlorat füllt man das eiserne Bad mit einer sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, welche mit Kalk gesättigt ist. Schliesst man den Strom und lässt ununterbrochen Chlorkaliumlösung in das Thongefäss fliessen, so soll durch Heber einerseits aus dem eisernen Bade fertige Kalilauge, andererseits aus dem porösen Thongefäss die calciumhypochlorit- und calciumchloridhaltige Lauge abfliessen. Letztere fliesst nach einem mit Kalk gefüllten Behälter, wo sich der Kalk in der chlorcalciumhaltigen Lauge löscht und zu basischem Chlorcalcium gelöst wird. Diese Lauge gelangt wieder von Neuem in das poröse Thongefäss, um sich dort mit Hypochlorit anzureichern, dann wieder in das Gefäss mit Kalk u. s. w. Dies wird

so lange fortgesetzt, als noch ein geringer, für die Stromleitung notwendiger Rest Chlorkalium in der Lauge vorhanden ist. Je öfter die Lauge kreist, um so mehr ist sie fähig, neue Mengen von Kalk aufzunehmen, weil sie sich immer mehr mit Calciumchlorid sättigt. Lässt man die Lauge schnell genug durch das Thongefäss strömen, so soll keine Spur von Chlorgeruch auftreten.

Es gehen die Prozesse vor sich:

$$\underbrace{2KCl + 2H^2O}_{\text{Kathode}} + \underbrace{Ca(OH)^2 + 2KCl}_{\text{Anode}} = \underbrace{2KCl + 2KOH + 2H}_{\text{Kathode}} + \underbrace{CaOCl^2 + H^2O}_{\text{Anode}}$$

$$\underbrace{2KOH + 2H^2O}_{\text{Kathode}} + \underbrace{Ca(OH)^2 + 2KCl}_{\text{Anode}} = \underbrace{4KOH + 2H}_{\text{Kathode}} + \underbrace{CaOCl^2 + H^2}_{\text{Anode.}}$$

Bei Anwendung einer Temperatur von 40° soll an Stelle des Calciumhypochlorites Calciumchlorat entstehen, welches sich mit dem vorhandenen Chlorkalium zu Kaliumchlorat umsetzt.

Ein weiteres Patent von *Spilker*, *Löwe* und *Knöfler* (1889) betrifft die Verwendung eiserner verbleiter Gefässe als Elektroden, die durch poröse Scheidewände (Diaphragmen) getrennt sind. Die Durchführung der Patente in den Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall hat ihre Verwendbarkeit gezeigt; es liefern diese Werke erhebliche Mengen von Kaliumchlorat und Chlorkalk. Ein weiteres Patent dieser Werke (1890) betrifft die Herstellung elektrolytischer Diaphragmen zur Zerlegung von Salzlösungen.

Spilker und *Löwe* haben noch ein zweites Patent (1888) genommen zur Einführung eines andern Verfahrens. Versuche haben ergeben, dass eine gleichmässige, den verschiedenen Stromstärken entsprechende Zersetzung der Alkalichloride eintritt, wenn in dem durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum getrennten Bade nur der Anodenraum eine Lösung von Alkalichlorid enthält, während der Kathodenraum mit einer neutralen oder schwachsauren Lösung des betreffenden Alkalis gefüllt ist. Praktisch wendet man hiebei Kohlensäure an. Sorgt man dafür, dass der Kathodenraum beständig mit einer Lösung von schwachsaurem oder neutralem Alkalicarbonat gefüllt ist, während der Anodenraum das entsprechende Chlorid (Bromid, Jodid) gelöst enthält, so findet die Zersetzung gemäss folgender Gleichung statt

$$\underbrace{Na^2CO^3 + (2CO^2 + Na^2O)}_{\text{Kathode}} + \underbrace{2NaCl + H^2O}_{\text{Anode}} = \underbrace{3Na^2CO^3 + H^2}_{\text{Kathode}} + \underset{\text{Anode,}}{2Cl}$$

d. h. der Anodenraum verliert durch eine Art elektrolytischer Osmose seinen Alkaligehalt, unter gleichzeitiger Chlorentwickelung, während

der Kathodenraum dieses Alkali aufnimmt; dasselbe bildet dann unter Wasserstoffentwickelung mit dem dort vorhandenen Sesquicarbonat neutrales Carbonat. — Fabrikmässig soll der Prozess so ausgeführt werden, dass eine Reihe von elektrolytischen Bädern treppenförmig aufgestellt wird, so dass Kathoden- mit Kathodenräumen, Anoden- mit Anodenräumen verbunden sind. Die Kathodenräume sind mit Carbonat-, die Anodenräume mit entsprechender Chloridlösung gefüllt. Wird nun in den Kathodenraum des obersten Bades ununterbrochen ein Strom von Kohlensäure eingeleitet und lässt man gleichzeitig in den Anodenraum des obersten Bades ununterbrochen frische Chloridlösung zufliessen, so soll aus dem untersten Bade ununterbrochen fertige Carbonatlösung abfliessen, welche durch Krystallisation auf Krystallsoda verarbeitet werden kann, während gleichzeitig aus dem verschlossenen Anodenraum des untersten Bades fortwährend Chlorgas entweicht.

Auch *Marx* liess sich (1887) ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen patentieren, bei dem die Anoden- und Kathodenkammern durch eine Flüssigkeitsschichte von einander getrennt sind, welche durch Gitter oder Geflechte vor zu raschem Vermischen mit der andern Lösung bewahrt werden soll. Seitlich gelochte Träger enthalten das zu elektrolysierende Salz in fester Form; dies löst sich nach Massgabe des Schwächerwerdens der Elektrodenflüssigkeit und hält diese auf gleicher Konzentration. In die Kathodenkammer taucht ein Rohr ein zur Zuführung von Kohlensäure. Das ausgefällte Bicarbonat wird durch eine Transportschnecke in einen Nebenbehälter und von dort durch ein Becherwerk und eine Rinne in einen Sammelbehälter gebracht. Mit der überschüssigen Kohlensäure tritt aus der Kathodenkammer freigewordener Wasserstoff aus. — Die Flüssigkeit der Zwischenkammer ist die gleiche wie die der Zersetzungskammern, erhält aber etwas Kalk, welcher etwa hinüberdiffundierende Kohlensäure binden soll. Aus der Anodenkammer entweicht durch ein Ableitungsrohr das erzeugte Chlor. — Aus dem Bicarbonat wird Soda erhalten.

Schaltet man nach einem weiteren Patente von *Marx* durch Anbringung zweier durchlässiger, bezw. osmotisch wirksamer Scheidewände eine Osmosekammer zwischen die beiden Elektroden, so diffundieren Chlor und Alkali in diese Kammer und vereinigen sich zu Hypochlorit. Auf diese Weise soll Chlornatrium direkt zu Bleichzwecken nutzbar gemacht werden. Die Hypochloritlösung könne auch in Chlorat verwandelt, bezw. als Kaliumchlorat gefällt werden.

Unabhängig hievon haben auch *Hempel* und *Fogh* (1889) gefunden, dass die Gewinnung von Soda und Chlor durch elektrolytische Zer-

setzung des Kochsalzes leicht gelinge. Sie fanden durch Studium der chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse des Kochsalzes, dass es nicht zweckmässig sei, Chloride so zu zerlegen, dass sich leicht lösliche chemische Verbindungen bilden. Es zersetze dann der Strom immer wieder die gebildeten Produkte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben. Dies sei also auch der Fall bei Zerlegung des Chlornatriums unter Bildung von Hypochlorit oder bei der Zersetzung in Chlor und Aetznatron unter Anwendung eines Diaphragmas. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Zersetzung unter vollständiger Ausnützung des Stromes durchzuführen, wenn schwer lösliche Körper entstehen. Es lässt sich Chlorkalium bezw. Chlornatrium in das betreffende Chlorat überführen, unter Anwendung eines Diaphragmas Calcium- und Magnesiumchlorid in Chlor und festes Hydroxyd spalten. Da nun Natriumcarbonat und -Bicarbonat in Kochsalzlösung schwer löslich sind, gelang es ihnen unter Einwirkung von Kohlensäure Kochsalz direkt in Soda und Chlor umzusetzen und sogar den Prozess so zu führen, dass einerseits Chlor, andrerseits krystallisierte Soda sich bildeten.

Schon mehrmals wurde hier die Anordnung der Bäder „mit fliessenden Elektrolyten“ erwähnt (vgl. z. B. *Spilker* und *Löwe* pag. 537); auch das Caustic Soda and Chlorine Syndicate sucht auf diesem Wege nach dem *Greenwood*'schen Patente vorzugehen, aber wie es scheint mit fraglichem Erfolge. Eine neue Methode der Trennung durch die Elektrolyse haben (1891) *Atkins* und *Applegarth* vorgeschlagen, wodurch gleichzeitig Polarisation vermieden werden soll. Sie machen den Vorschlag, die Kathode in Form einer geneigten Fläche anzulegen, über welche fortwährend eine Quecksilberschicht rieselt. Das nach

$$NaCl = Na + Cl$$

entstehende Natrium wird vom Quecksilber zu Amalgam gebunden, das Chlor abgeführt. Da dies Verfahren grossen Quecksilberverbrauch bedingt, schlägt *Kellner* (1892) vor anstatt einer rieselnden Quecksilberschicht eine ruhende Quecksilbersäule anzuwenden. Dieselbe wird in senkrechter Stellung erhalten und von den Anodenräumen getrennt durch für die Wanderung der Jonen durchlässige Scheidewände. — In neuester Zeit (1893) will *Kellner* Ammonium- und Natriumoxydhydrate dadurch erhalten, dass er das elektrolytisch erhaltene Natriumamalgam als Elektrode in einer Lösung von Natronsalpeter benutzt, in welche man eine zweite Elektrode eintaucht, um so die bei der Umsetzung zwischen Natrium und Natriumsalpeter in Ammonium- und

Natriumhydrat frei werdende Energie als Elektrizität gewinnen und verwerten zu können.

Schliesslich sei erwähnt, dass *Blackmann* (1892), da die Trennung der Elektrolyte auf mechanischem Wege nur durch Bewegung derselben unvollkommen sei, diese Trennung dadurch erreichen will, dass er die Zersetzung in einem schnell rotierenden Gefässe, einer Centrifuge vornimmt. Elektrolysiert man Kochsalzlösung in einer Centrifuge, so tritt Folgendes ein: Es entwickelt sich Wasserstoff an der Kathode, an der Anode wird Chlor frei. Beide Gase nähern sich mit bedeutender Geschwindigkeit der Mitte des Gefässes, wo sie durch eine geeignete Zwischenwand getrennt gehalten werden. Gleichzeitig bildet sich an der Kathode Aetznatron, das in Folge des hohen spez. Gewichtes nach der Aussenwandung des Gefässes fliesst, dort eine dünne ringförmige Schicht bildet und durch eine kleine Oeffnung abfliessen kann; die Tropfen werden tangential abgeschleudert und von einer Rinne aufgefangen.

Gehen wir von der Gewinnung des Chlors zu der von Chlorprodukten über, so ist zunächst im Anschluss an früher Gesagtes über Gewinnung von Chlorkalk u. s. w. noch zu erwähnen, dass die Fabrikation von Kaliumchlorat in Villers-sur-Hermes nach dem Patente von *Gall* und *de Montlaur* (1887) betrieben wird. Die Zersetzung der Alkalichloride durch den Strom erfolgt bei einer solchen Temperatur, dass das Hypochlorit sich sofort in Chlorat umsetzt:

$$6KCl + 3H^2O = KClO^3 + 5KCl + 3H^2.$$

Die Reaktion geht in mit Diaphragma versehenen Apparaten vor sich; das Chlorat krystallisiert aus und wird ausgesoggt. In der Praxis braucht man 1 Pferdestärke in 24 St., um 1 Kg $KClO^3$ herzustellen, was sich doch wohl nur mit Hilfe grosser Wasserkräfte billig genug durchführen lässt.

Der Chlorkalkfabrikation selbst droht dann eine Konkurrenz in den elektrochemischen Bleichverfahren, welche den Konsumenten gestatten, ihr Chlor selbst herzustellen, bezw. die Zerlegung der Chloride direkt auf den zu bleichenden Faserstoffen selbst vorzunehmen. Die Versuche in dieser Richtung beginnen mit Anfang der 80er Jahre; ein technisch anwendbares Verfahren fand erst *Hermite* (1884), das er später (im Verein mit *Paterson* und *Cooper*) weiter ausbaute. Es gründet sich auf die elektrolytische Zersetzung einer 5%igen Chlormagnesiumlösung (nach neuerer Vorschrift einer Lösung von 1 T. Chlormagnesium und 4 T. Steinsalz vom spez. G. 1,03 oder einer 5—6%igen Carnallitlösung, wobei bleichende Verbindungen, wohl sekundär aus Chlor und Magnesia gebildet, entstehen, die von den zu

zerstörenden Pflanzenfarbstoffen reduziert werden, so dass das Ausgangsmaterial zurückgebildet werden soll.

Während in der ersten Zeit der Ausführung des Verfahrens der elektrolytische Prozess in den Gefässen selbst eingeleitet wurde, in denen sich die zu bleichenden Stoffe befanden, soll es sich später als vorteilhafter erwiesen haben, die Herstellung der Bleichflüssigkeit von ihrer Verwendung räumlich zu trennen. — Wenn auch über die Rentabilität des Verfahrens und über die sich abspielenden Prozesse die Ansichten noch differieren, liegen z. T. sehr günstige Nachrichten über das Verfahren und seine praktische Verwendbarkeit vor. Auch *Kellner* hat sich (1893) einen elektrolytischen Apparat zur Erzeugung von Bleichflüssigkeiten patentieren lassen. Es soll die elektrolytische Bleiche von Faserstoffen der Kellner Partington Paper Pulp Co. zu Hallein jetzt bei einer Leistungsfähigkeit von 20 000 Kg gebleichter Ware angelangt sein.

Daran anschliessend sei noch ergänzend erwähnt, dass auch kleinere Anlagen zur elektrolytischen Gewinnung von Aetznatron und Chlorkalk nach *Kellner* bereits in Betrieb sind und dass jetzt auf Grund der Versuchsresultate dieser Anlagen das von *Kellner* gegründete Konsortium für elektrochemische Industrie 2500 P.S. der Salzach in Golling bei Hallein, sowie 5000 P.S. bei Borregaard in Norwegen nutzbar machen will. Auch die Fabrik Griesheim a.M. bringt auf elektrolytischem Wege hergestelltes Aetzkali und Kaliumchlorat seit einiger Zeit in den Handel. Es wird also wohl in weiterer Entwicklung der hier nur skizzierten, nicht vollzählig aufgeführten Prozesse gelingen, Alkalien und Chlor, bezw. Chlorprodukte in einem Prozesse auf einfachstem Wege in lohnender Weise zu erzeugen.

Litteratur: *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. — *N. Caro*, Darstellung von Chlor und Salzsäure unabhängig von der Leblancsodaindustrie.

BROM, JOD.

Brom. Das von *Balard* 1826 in den Mutterlaugen der Meerwasserindustrie (pag. 426) entdeckte Brom ist in der Natur sehr verbreitet, kommt aber stets nur in geringer Menge vor (neben Chlor und Jod). So enthält das Meerwasser 0,002 % Brommagnesium; der Gehalt des toten Meeres (vgl. pag. 425) an Bromnatrium und Brommagnesium wird zu 0,189 % angegeben. Dargestellt wurde das Brom früher aus Kelp (als Nebenprodukt des Jodes s. sp.) und aus den Mutterlaugen der Salinen zu Schönebeck und Kreuznach, dann wurde die Verarbeitung der Mutterlaugen der Meerwasserindustrie in Angriff genommen; auch das Wasser des toten Meeres wurde zur Verarbeitung in Aussicht genommen. Doch ging *Frank* (1864) richtiger zur Verarbeitung der Endlaugen der Stassfurter Carnallitindustrie über; diese enthalten (vgl. pag. 480 ff.) etwa 0,3 % Brommagnesium und bilden jetzt das Hauptrohmaterial zur Bromgewinnung. Die *Frank*'sche Arbeitsweise wurde dann in Nordamerika zur Verarbeitung bromreicher Mutterlaugen der dortigen Salinen eingeführt.

Stassfurt produzierte 1873 20 t, 1891 463 t Brom. Die Produktion der nordamerikanischen Salinen wird auf etwa 200 t geschätzt; kleine Mengen liefern andre Salinen, sowie die Kelp- und Salpetermutterlaugen.

Verwendet wird Brom besonders in der Teerfarbenindustrie, z. B. zur Fabrikation des Eosins. Dann werden grössere Mengen zur Gewinnung von Alkalibromiden für die Medizin und zur Herstellung der Bromsilbergelatineplatten (Trockenplatten) für die Photographie verbraucht. Behufs besserer Verwendbarkeit, z. B. für Desinfektions-

zwecke, lässt man das Brom (nach *Frank*) von Kieselguhr aufsaugen und bringt diese festen Massen als festes Brom (Bromum solidificatum) in Stangen von bestimmtem Bromgehalt in den Handel.

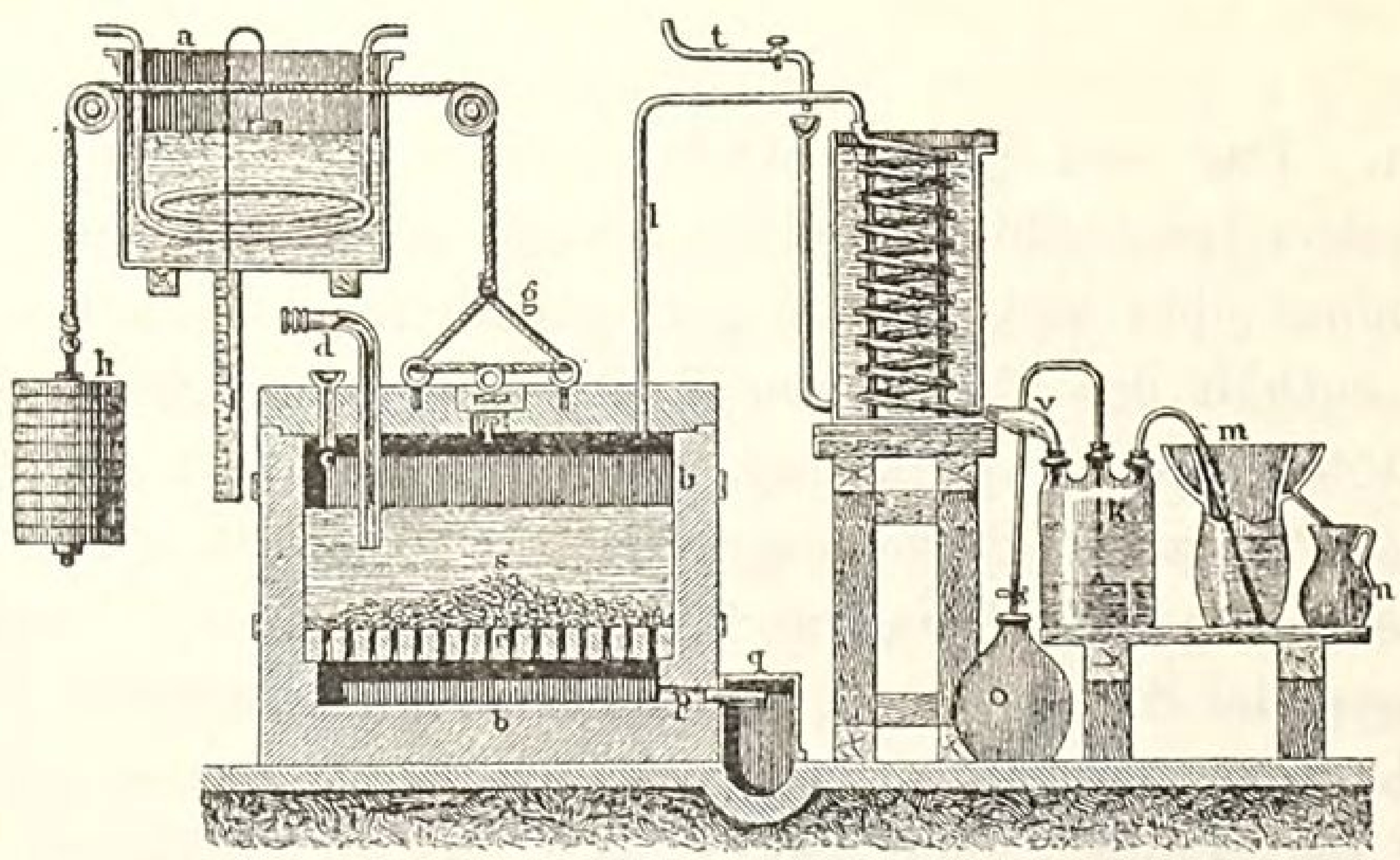
Bromdarstellung. Die Gewinnung des Broms in Stassfurt, das jetzt $^2/_3$ der Endlaugen der Carnallitindustrie (pag. 488) auf Brom verarbeitet, beruht auf Abscheidung des Broms aus dem Brommagnesium der Laugen durch Chlor:

$$MgBr^2 + Cl^2 = MgCl^2 + Br^2.$$

Das in Freiheit gesetzte Brom wird dann durch Destillation gewonnen.

Einen von *Frank* eingeführten, auch jetzt noch benutzten Apparat zur Bromdestillation zeigt Fig. 104 *(Pfeiffer, Stassfurter Kaliindustrie)*.

Fig. 104.



Eine Steinkufe aus säurefestem Sandstein, in einem Stück ausgehauen, von ca. 3 cbm Inhalt, trägt auf einem Vorsprung der Wandung b einen durchlöcherten Doppelboden r aus gleichem Material, auf welchen für eine grössere Anzahl Operationen hinreichend je 200 kg weichen Braunsteins aufgegeben werden. Der durch ein Seil g mit Gegengewicht h getragene schwere Deckel hat ein Mannloch f, welches durch einen beschwerten Stein geschlossen wird; ferner führt ein Steinzeugrohr d mit Anschlussvorrichtung für das Dampfrohr, sowie ein kurzes Rohr c zum Eingiessen der Schwefelsäure durch denselben hindurch. Das Bleirohr l dient zur Abführung der Bromdämpfe. Zum Vorerhitzen der Lauge, was den Apparat selbst schont, dient das Reservoir a mit Dampfschlange und Schwimmer, zur Entleerung der Kufe die durch einen Zapfen verschlossene Oeffnung p. Der hier nur angedeutete Abführungskanal ist mit einem Holzkasten q gedeckt, durch welchen während der Entleerung der Fabrikschornstein einen kräftigen Luftstrom hindurch saugt. Die Bromdämpfe gelangen in die Kühlschlange i,

wo sie durch von t kommendes kaltes Wasser gekühlt werden und dann durch einen Vorstoss in die *Woulff*'sche Flasche k ablaufen. Das Gefäss o hat den Zweck, das über dem Brom sich ansammelnde chlorbromhaltige Wasser aufzunehmen, zu dessen Abhebern ein im Gummistopfen der mittleren Tubulatur verschiebbares, durch einen Quetschhahn angesaugt zu erhaltendes Heberrohr dient. Das für die weitere Kondensation dienende, mit Eisendrehspähnen gefüllte Gefäss m hat einen doppelten Rand mit Abflussrohr, um beim Ueberschäumen die Flüssigkeit in n wieder aufzufangen.

Nach dem Einlassen der auf 60° vorgewärmten Endlauge und Schliessen des Mannloches (mittelst Thon) werden durch das Rohr c 17,5 kg Schwefelsäure von 60° B. zugelassen; dann wird c mit Thon verschlossen und durch d Dampf zugelassen. Es entsteht nun nach

$$MnO^2 + MgCl^2 + 2SO^4H^2 = MnSO^4 + MgSO^4 + 2H^2O + Cl^2$$

Chlor, das seinerseits das Brom aus dem Brommagnesium in Freiheit setzt, welch letzteres bei 60—75° entweicht. Zuerst geht vorwaltend dieses über; später kommt mehr rotbraun gefärbtes Wasser mit reichlichem Gehalte an Chlorbrom, das vom Brom abgehebert und bei der nächsten Operation wieder zugegeben wird. Schliesslich wird der Dampf abgestellt und die entbromte Lauge durch p entleert.

Um die durch die Unterbrechung der Arbeit und das Weglassen nicht erschöpfter Lauge herbeigeführten Verluste zu vermeiden, hat *Frank* einen Apparat zur kontinuierlichen Entwickelung von Brom konstruiert. Bei diesem Verfahren wird das Chlor in einem getrennten Gefässe mittelst Salzsäure entwickelt und gasförmig in die erhitzte Endlauge eingeleitet. (Es wird so die Bildung von Salzsäure in der Endlauge vermieden und bleibt diese zur Verwertung auf Chlormagnesium brauchbar.) Der eigentliche Bromapparat besteht aus vier terrassenförmig angeordneten Sandsteinkufen, welche durch abschliessbare Rohre derart verbunden sind, dass die in der obersten Kufe zufliessende Endlauge in langsamem Strome die vier Gefässe durchläuft, um am untern Ende entbromt abzufliessen. Das Chlor nebst Wasserdampf tritt ins zweitunterste Gefäss ein; ins unterste Gefäss strömt nur Wasserdampf ein zur Wegtreibung des Chlorüberschusses. Chlor und das entwickelte Brom nebst eventuell gebildetem Chlorbrom steigen immer in das nächsthöhere Gefäss; aus der obersten Kufe tritt, da Chlor und auch Chlorbrom sich mit Brommagnesium umsetzen, wesentlich nur Brom in die Kondensationsvorrichtung. — In den chemischen Fabriken zu Leopoldshall bedient man sich jetzt eines mit siebartigen Sandsteinböden versehenen, mit Kugeln von gebranntem Thon gefüllten Turmes, durch

den Endlauge herabrieselt, während von unten ein gleichmässiger Chlorstrom aufsteigt.

Das so erhaltene Rohbrom enthält noch Chlorbrom, Bromblei und organische Verunreinigungen; es wird durch Destillation aus Glasretorten gereinigt. Bromblei und die organischen, schwerer flüchtigen Verunreinigungen bleiben zurück; das Chlorbrom wird durch Zusatz von Bromeisen oder Bromkalium zurückgehalten. Das Produkt ist meist sehr rein und jodfrei.

Von Präparaten, die aus Brom hergestellt werden, sind zu erwähnen: Bromeisen, durch Zuleiten von Brom zu durch Wasser feuchtgehaltenen Eisendrehspähnen hergestellt und durch Konzentration der so erhaltenen Lösung in festem Zustande erhalten; ist Eisenbromürbromid, mit 65—70 % Brom. Bromkalium, hauptsächlich aus diesem Bromeisen durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat gewonnen. — Die Produktion an Bromeisen wird auf 120 000 kg jährlich geschätzt; der grösste Teil dient zur Herstellung des Bromkaliums.

Jod. Das Jod, 1811 von *Courtois* in der Asche der Strandpflanzen aufgefunden, findet sich häufig, in gebundenem Zustande, neben Chlor in geringer Menge in der Natur; es ist z. B. spurweise im Meerwasser, dann in vielen Mineralquellen enthalten. Für die Fabrikation desselben kommt in Betracht der Gehalt der Asche der Strandpflanzen und des Chilesalpeters an Jodverbindungen; auch jodhaltige Mineralwässer, sowie jodhaltige Phosphorite hat man zur Jodgewinnung in Vorschlag gebracht. Fabrikmässig gewonnen wird Jod in Schottland (Glasgow) und Irland, Frankreich (Normandie und Bretagne, bes. Departement Finistère) aus Kelp (Varec); in grösstem Masse wird die Mutterlauge der Salpetersiedereien in Chile auf Jod (früher auf Jodkupfer) verarbeitet. Es liefern an Jod

Schottland und Irland	130 t
Frankreich	50 t
Chile (1891)	424 t.

Verwendet wird das Jod hauptsächlich zur Herstellung von Jodkalium, Jodoform etc. und dann in der Teerfarbenindustrie.

Kelpindustrie. Als Rohmaterial der Kelpindustrie dienen die im Meere wachsenden Tange, besonders Laminaria- und Fucusarten, welche die im Meerwasser in äusserst geringer Menge vorkommenden Jodverbindungen aufnehmen und so relativ grossen, bis etwa ½ % steigenden Jodgehalt zeigen. Die Tange werden zum Teil von den Stürmen ans Land getrieben, zum Teil direkt ge-

schnitten. Das vorwiegend aus Laminariaarten bestehende „Treibkraut“ enthält beträchtlich mehr Jod, als das hauptsächlich aus Fucusarten bestehende „Schnittkraut“. Die Pflanzen werden nach altem Verfahren an der Sonne getrocknet und dann in Gruben eingeäschert; die harte, gesinterte Asche wird in Schottland als Kelp, in Frankreich als Varec (Varech) bezeichnet. Nach schottischen Angaben erhält man auf 22 T. frischen Tang etwa 1 T. Kelp, enthaltend durchschnittlich

25—30 %	Chlorkalium,
10—12 „	schwefels. Kalium,
6—7 „	kohlens. Kalium,
15 „	kohlens. und schwefels. Kalium, Chlornatrium,
30—40 „	Sand und Unlösliches.

In Glasgow rechnet man nach *Stanford* auf 1000 kg Kelp 5—6 kg Jod, in Frankreich auf 1000 kg Varec, entsprechend 25—65 t trockner Tange (goëmons), 7—14 kg Jod.

Zur Gewinnung des Jods werden die Aschen zunächst systematisch gelaugt, um möglichst konzentrierte Lösungen bei möglichster Erschöpfung der Aschen zu erhalten, hierauf werden die verschiedenen löslichen Salze durch Krystallisation geschieden und zwar erhält man der Reihe nach hiebei schwefels. Kalium, dann ein Gemenge von kohlens. und schwefels. Kalium mit Chlornatrium, schliesslich Chlorkalium. In der Mutterlauge, der „Jodlauge“, sind neben den Jodiden (und geringen Mengen von Bromiden) noch kohlens. Kalium, Schwefelalkalien, schwefligs. und unterschwefligs. Salze enthalten.

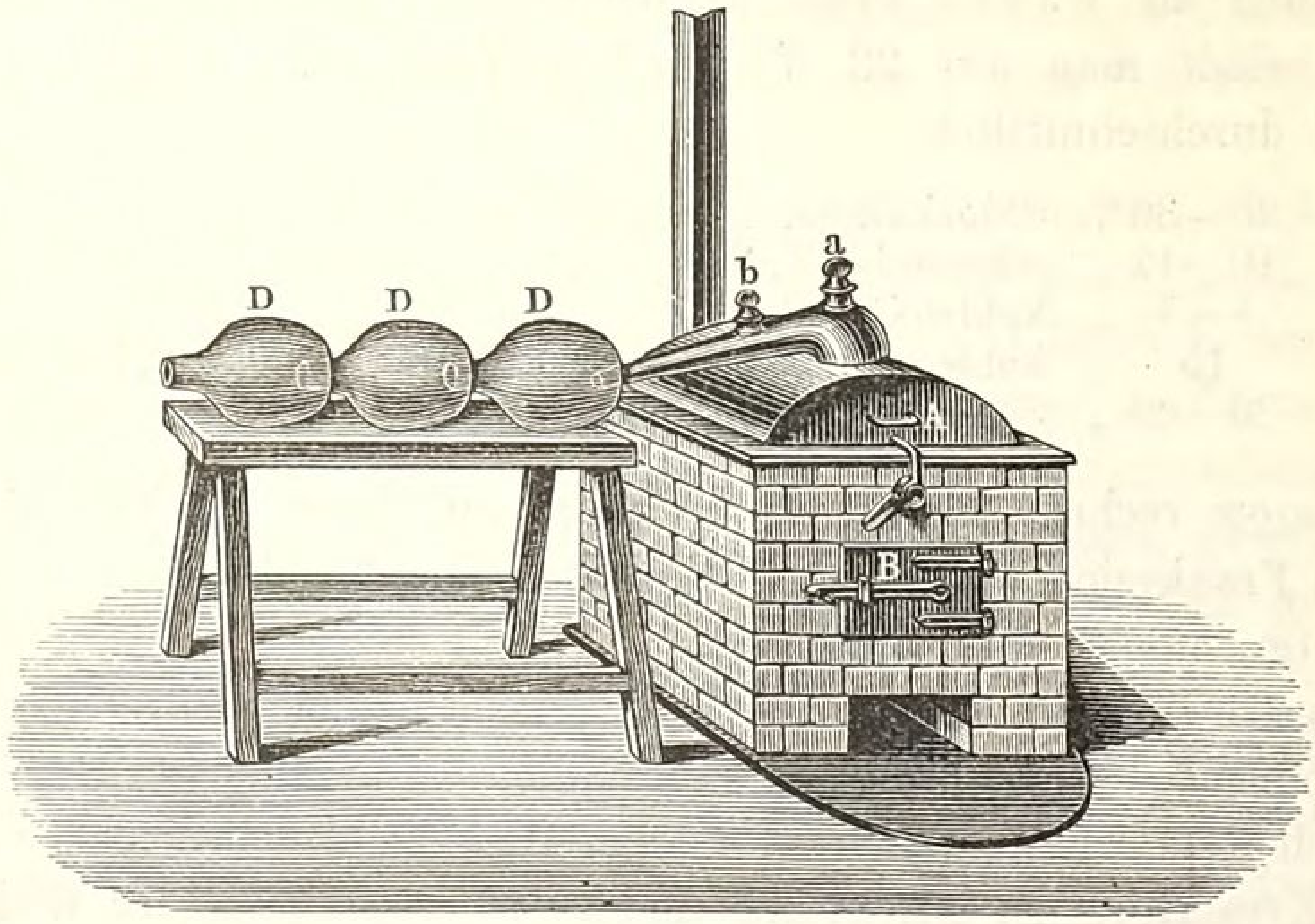
Aus dieser Jodlauge wird in der Regel unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel das Jod durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Es wird zunächst die Schwefelsäure zugesetzt, dabei entsteht einerseits Jodwasserstoff, andrerseits wird aus den Polysulfiden und Thiosulfaten Schwefel gefällt; die hiebei, sowie aus den einfachen Sulfiden, bezw. den schwefligs. Salzen freiwerdenden Säuren, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, wirken unter Bildung von Schwefel aufeinander ein (vgl. pag. 451). Die schwefelsäurehaltige, vom Schwefel durch Abschöpfen befreite Lösung wird dann mit Braunstein versetzt der Destillation unterworfen, wobei nach

$$2JH + MnO^2 + SO^4H^2 = J^2 + MnSO^4 + 2H^2O$$

Jod übergeht. Vielfach wird hiezu der in Fig. 105 *(Muspratt)* dargestellte Apparat benutzt. Derselbe besteht aus einem bleiernen Cy-

linder A, welcher in einem Sandbade ruht und durch die Feuerung B erhitzt wird. Ein bleierner Helm verbindet den Cylinder mit den thönernen Vorlagen DD. Die Tubulatur a dient zur Füllung des Cylinders und zum Eintragen des Braunsteins, die Tubulatur b zur Be-

Fig. 105.



obachtung der Beschaffenheit der entweichenden Dämpfe. (Zur Abscheidung des Jods hat man Fällung durch Chlor, Eisenchlorid, chroms. Kalium und Schwefelsäure, Untersalpetersäure vorgeschlagen. Aus jodarmen Laugen kann auch das Jod als Kupferjodür geschieden werden durch Zusatz von Kupfer- und Eisenvitriol:

$$2KJ + 2CuSO^4 + 2FeSO^4 = K^2SO^4 + Fe^2(SO^4)^3 + Cu^2J^2.$$

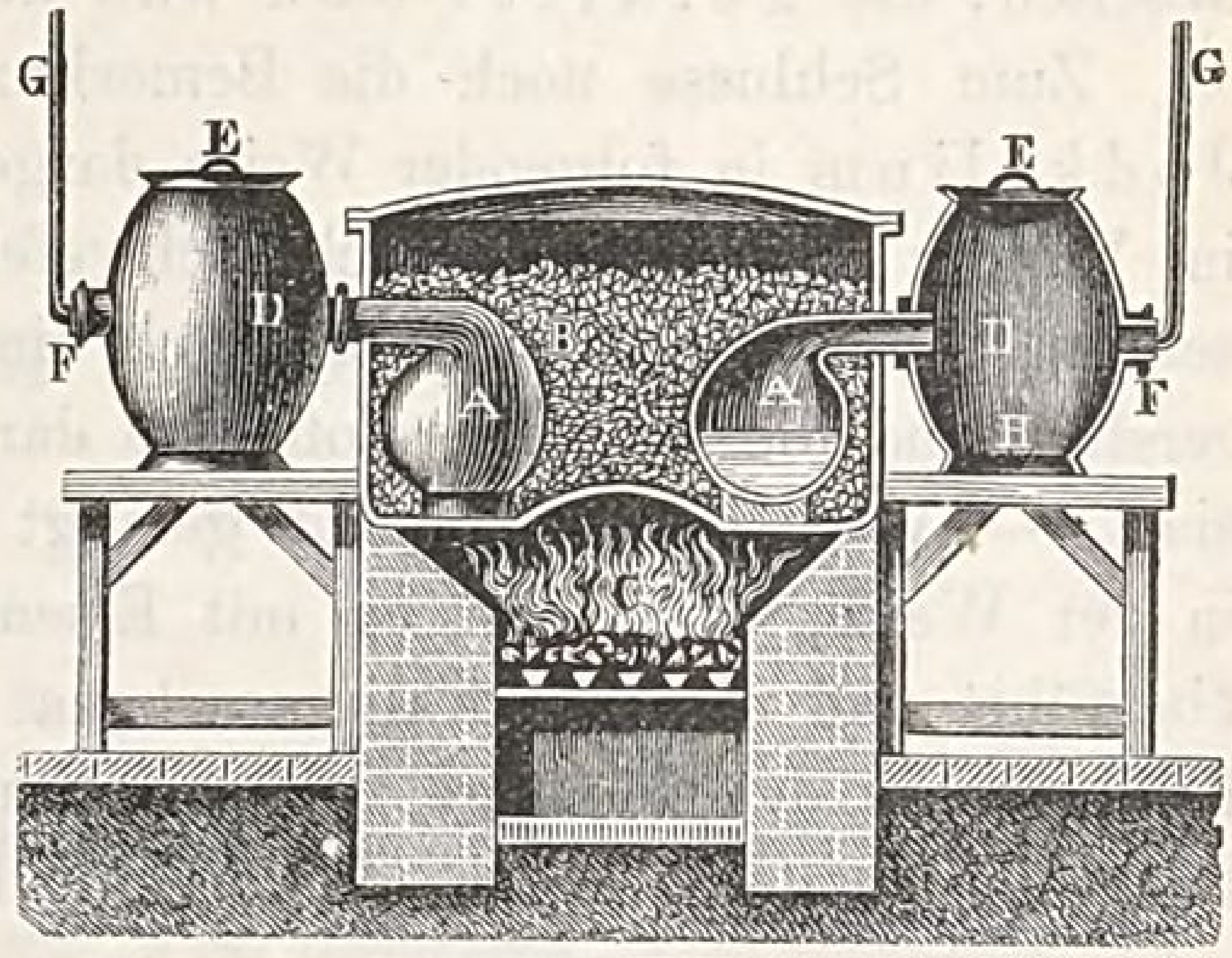
Aus dem Jodür wird Jod erhalten durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Braunstein allein, in letzterem Falle nach

$$3MnO^2 + Cu^2J^2 = Mn^3O^4 + 2CuO + J^2.)$$

Das durch Destillation gewonnene Jod ist nahezu rein und wird direkt in den Handel gebracht; das durch Fällung gewonnene Jod wird, um es zu reinigen und ihm ein besseres Aussehen zu geben, meist sublimiert. Einen Sublimationsapparat für Jod zeigt Fig. 106 *(Muspratt)*. Je sechs thönerne Retorten A sind in ein gemeinsames, durch die Feuerung C erhitztes Sandbad B eingesetzt; der kurze aus dem Sandbade hervorragende Hals mündet in einer seitlichen Tubulatur der thönernen Vorlage D, welche durch Deckel E geschlossen ist. Ein zweiter Tubulus F nimmt ein Glasrohr G auf, durch welches die Luft entweichen kann. In einigem Abstande vom Boden der Vorlage liegt

eine durchlöcherte Thonscheibe H, welche dazu dient, die Jodkrystalle von dem bei der Sublimation mit verdampfenden und in der Vorlage sich kondensierenden Wasser getrennt zu halten; dasselbe sammelt sich am Boden an und wird nach jeder Operation entfernt. Jede Retorte wird mit 20 kg Jod beschickt. (Das aus Kelp gewonnene Jod enthält zuweilen Jodcyan!)

Fig. 106.



Dies die meist übliche alte Methode der Kelpindustrie! Es sind eine Reihe hier nicht weiter zu berührenden Verbesserungen vorgeschlagen; fraglich bleibt es aber immer, ob sich die Kelpindustrie bei der grossen Konkurrenz der neueren Kaliindustrie einerseits und der Gewinnung des Jods aus den Salpeterlaugen andrerseits überhaupt noch lange halten kann.

Jodgewinnung aus Chilesalpeter. Dass der (später zu besprechende) rohe Chilesalpeter Jod enthält, ist seit lange bekannt, allein erst seit 1867 wird dasselbe aus den Mutterlaugen der Salpeterfabrikation, in denen es sich ansammelt, abgeschieden, und zwar geschieht dies, da das Jod grösstenteils als jodsaures Natrium und nur in geringer Menge als Natrium- und Magnesiumjodid vorhanden ist, hauptsächlich nach einem von *Fauré* herrührenden Verfahren durch Fällen mit genau zu bemessenden Mengen von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit:

$$2JO^3Na + 5SO^2 + 4H^2O = SO^4Na^2 + 4SO^4H^2 + J^2.$$

(Ueberschuss an schwefliger Säure würde nach

$$J^2 + SO^2 + 2H^2O = 2JH + SO^4H^2$$

Jod in Jodwasserstoff überführen.)

Es bestanden nach *Langbein* 1878 bereits 8 Fabriken in der Provinz Tarapaca zur Verarbeitung der Mutterlaugen der Salpeterfabrikation auf Jod. Diese Laugen enthalten im Durchschnitt

NO^3Na	28 %
NaCl	11 „
SO^4Na^2	3 „
SO^4Mg	3 „
JO^3Na	22 „
Wasser	33 „

und steigt der Jodgehalt unter Umständen bis zu 50 %; der rohe Salpeter enthält durchschnittlich 0,05 % Jod. Es wird entweder aus

den Mutterlaugen durch Natriumbisulfit Jod gefällt, oder es wird alles Jod durch Ueberschuss von Bisulfit oder Sulfit in Jodwasserstoff übergeführt und dieser als Kupferjodür gefällt nach

$$2NaJ + Na^2SO^3 + 2CuSO^4 + H^2O = Cu^2J^2 + Na^2SO^4 + 2NaHSO^4.$$

Das Kupferjodür wäre dann, wie oben angegeben, auf Jod zu verarbeiten; das gefällte Jod wird durch Sublimation gereinigt.

Zum Schlusse noch die Bemerkung, dass aus dem Kupferjodür Jodkalium in folgender Weise dargestellt wird: Es wird das Jodür in Wasser suspendiert durch Schwefelwasserstoff zerlegt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in Jodkalium zerstört und die Jodwasserstoffsäure dann mit Kaliumcarbonat neutralisiert. — Vom Jod ausgehend gelangt man zum Jodkalium entweder in der Weise, dass man es mit Eisenfeile und Wasser in Eisenjodür überführt und dies mit Kaliumcarbonat umsetzt oder dass man es mit Kalilauge in das Gemenge von 5 Kaliumjodid und 1 Kaliumjodat überführt und letzteres durch Glühen mit Kohle reduziert.

BORSÄURE UND BORAX.

Allgemeines. Borsäure kommt in vulkanischen Gegenden frei vor als Sassolin, BO^3H^3, und entströmt besonders in grosser Menge den toskanischen Soffionen. Von natürlich vorkommenden Boraten sind die Stassfurter Magnesiaborate, von denen technisch hauptsächlich der Boracit in Betracht kommt, bereits pag. 479 erwähnt, ausserdem finden sich: Borax, $Na^2B^4O^7 . 10H^2O$ in Asien, besonders in Thibet (längst als Tinkal bekannt) und in Ostindien (als Pounxa); hiezu kamen neuerdings die bedeutenden Vorkommnisse in Nordamerika (Sierra Nevada und Kalifornien). Boronatrocalcit, in reinem Zustande $Na^2B^4O^7 . 2CaB^4O^7 . 18H^2O$; kommt besonders in Chile in unmittelbarer Nähe der Salpeterfelder vor. Borocalcit, jetzt mit das wichtigste Rohmaterial, CaB^4O^7 . aq, findet sich besonders in Kleinasien, doch auch in Südamerika und an andern Orten. Wahrscheinlich entstammen sämtliche Borate als Verdampfungsrückstände dem Meerwasser. Die Borsäure ist wohl dann sekundär durch vulkanische Einwirkungen in Freiheit gesetzt worden.

Dargestellt werden technisch hauptsächlich Borsäure und Borax; es liegen über die Grösse der Produktion folgende Angaben vor: Italien erzeugte (1892) 2560 t Borsäure. Deutschland gewann (1893) 184 t Boracit. Japan erzeugte (1885) 420 t Borsäure. Chile exportierte (1891) 6463 t Borkalk (Boronatrocalcit und Borocalcit). Nordamerika produzierte (1892) ca. 560 t, (1893) ca. 390 t Borax. Die Gesamtproduktion der Erde wird von *Jurisch* auf 13 719 t Borsäure und Borax geschätzt.

Die Borsäure wird zum grössten Teile zur Fabrikation von Borax verwendet, dann dient sie auch zum Konservieren der Nah-

rungsmittel. Borax wird verwendet in der Glasindustrie, in der Thonwarenindustrie zur Erzeugung von Glasuren, beim Schmelzen und Löten der Metalle, als Waschmittel und in der Pharmacie.

Gewinnung von Borsäure. Hier sei zunächst die immer noch bedeutende Gewinnung von Borsäure aus den toskanischen Soffionen besprochen. In Toskana strömen aus Erdspalten vulkanischer Gegenden Wasserdämpfe und Gase (hauptsächlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) aus; diese Dämpfe, die Soffionen, enthalten etwa 0,1 % Borsäure. Die durch Kondensation derselben entstehenden Wasseransammlungen sind die sog. Lagunen (Fumarolen, Mofetten), deren Borsäuregehalt 1776 von *Höffer* und *Mascagni* nachgewiesen wurde; sie liegen in den Provinzen Pisa und Grosseto. Dieselben werden seit Anfang dieses Jahrhunderts ausgebeutet, in lukrativer Weise aber erst, seit *Larderel* die Dampfwärme der Soffionen selbst zur Konzentration der Salzlösungen benutzte. Später wurden auch Bohrlöcher zur Gewinnung neuer Soffionen angelegt. — Zur Gewinnung der Borsäure werden über den Spalten, denen die Soffionen entströmen, Bassins errichtet; diese füllt man mit Wasser und leitet die Gase hinein. Die Dämpfe werden kondensiert und die Lösungen unter Benutzung der Dampfwärme konzentriert. Die durch Absetzen in der Wärme geklärten Lösungen werden in Pfannen, unter denen Soffionen wegströmen, weiter konzentriert; beim Erkalten der genügend eingedampften Lösungen krystallisiert dann die Borsäure aus. Es wird so eine unreine Borsäure erhalten, die etwa 75—95 % Borsäure, daneben Kieselsäure, Schwefelsäure und schwefels. Salze des Ammoniaks, der Magnesia, des Kalkes etc. sowie Chlorammonium enthält.

Aus Boronatrocalcit, Borocalcit und Boracit wird Borsäure durch Zersetzen mit Salzsäure in der Wärme gewonnen; die Lösung liefert dann beim Erkalten die Borsäure in Krystallen.

Gewinnung von Borax. Borax wird zum Teil durch Raffinieren (Umkrystallisieren) des natürlichen Borax gewonnen; der grösste Teil wird künstlich aus Borsäure durch Neutralisation der in heissen Wasser gelösten Säure mit Soda dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt. (Bei Verarbeitung toskanischer Borsäure wird hiebei das bei der Neutralisation entwickelte Ammoniak als Nebenprodukt erhalten.) Aus Boronatrocalcit und besonders aus dem reineren Borocalcit wird durch Zerlegen mit Soda unter Fällung von Calciumcarbonat auch direkt Borax gewonnen.

SALPETER; SALPETERSÄURE.

Salpeter, Allgemeines. Salpeter war den Chinesen längst bekannt; was die Alten als „Nitrum“ bezeichneten, war wohl meist ausgewitterte Soda (vgl. pag. 431). Erst im Anfange des 8. Jahrhunderts scheint der Salpeter in Europa unterschieden worden zu sein. Unter Salpeter kurzweg versteht man jetzt meist den Kalisalpeter, auch „ostindischer Salpeter“ genannt, während der Natronsalpeter meist als Peru- oder Chilesalpeter bezeichnet wird.

Der Kalisalpeter kommt in grösster Menge vor in Ostindien, besonders in Bengalen, auf der Insel Ceylon und der Halbinsel Gudscherât. (In Bengalen finden sich die salpeterhaltigen Schichten oberflächlich in Humus. Hier hat ihre Bildung jedenfalls stattgefunden durch Salpetergährung, bei der stickstoffhaltige Substanzen und daraus entstandene Ammoniakverbindungen unter Mitwirkung von Spaltpilzen bei genügendem Luftzutritt unter Bildung von Salpetersäure, bezw. von Nitraten zerlegt werden, während bei ungenügendem Luftzutritt Nitrite und Ammoniak entstehen. In Ceylon liegt die salpeterhaltige Erde in Felsenhöhlen. Ferner findet sich Kalisalpeter in Peru und Bolivien, in Aegypten, Ungarn etc.; neuerdings sollen in Südafrika im Gebiete der Kapkolonie „unerschöpfliche“ Lager desselben entdeckt worden sein. Auch als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation lässt sich, besonders aus den salpeterreichen französischen Rüben, beim Elutions- und beim Osmoseverfahren Kalisalpeter gewinnen.

Der Natronsalpeter findet sich in grösster Menge in der Provinz Tarapaca und der Wüste Atacama an der Grenze von Peru, Chile und Bolivia, neuerdings wieder zu Chile gehörig. Bezüglich der

Entstehung dieser Lager ist anzunehmen, dass der Boden, der jetzt hoch über der Meeresfläche die salpeterführenden Schichten trägt, ursprünglich in Meereshöhe lag und mit Seetangen überschwemmt wurde. Durch Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz dieser Tange, die nach Hebung des Bodens stattfand, ist dann, wie oben erläutert, durch Spaltpilzgährung das Natriumnitrat entstanden. Für die Entstehung der Lager aus Meerestangen spricht auch, abgesehen vom geringen Kaliumgehalt dieses Salpeters, das gleichzeitige Vorkommen von Chlornatrium, von Boraten und von Jod. Auch im transkaspischen Gebiete, sowie in Oberägypten findet sich Salpetererde. — Kalksalpeter wird ebenfalls an einzelnen Punkten der Erdoberfläche gefunden.

Verwendung findet der Natronsalpeter zu ca. $^3/_4$ für Düngezwecke (s. sp.), nur ca. $^1/_4$ wird sonst in der Industrie z. B. zur Gewinnung von Salpetersäure, zur Herstellung von Kalisalpeter u. s. w. verbraucht. Beim Kalisalpeter haben wir hauptsächlich die Verwendung zur Fabrikation von (altem) Pulver, dann zu Flüssen in der Metallurgie und zum Pökeln von Fleisch.

Zur Statistik sei bemerkt, dass Kalisalpeter früher in grösster Menge aus Ostindien zu uns kam, jetzt ist ihm durch den aus Natronsalpeter erzeugten „Konversionssalpeter“ grosse Konkurrenz entstanden; *Jurisch* schätzt die Produktion der Erde auf

	1880	1890
Ostindischen Salpeter	25 468 t	21 111 t
Konversionssalpeter	28 173 t	49 657 t
	53 641 t	70 768 t.

Deutschlands Produktion an Konversionssalpeter schätzt *Wichelhaus* auf 18 000 t (1867 = 3024 t). Durch die Einführung des rauchschwachen Pulvers haben Produktion und Verkauf von Konversionssalpeter neuerdings abgenommen. — Die Ausfuhr Chiles an Natronsalpeter betrug 1830 935 t, 1890 1 033 100 t.

Gewinnung von Natronsalpeter. In Chile liegt die salpeterhaltige Schichte, die sog. Caliche, meist auf Kochsalz auf und ist direkt von einer stark kochsalzhaltigen Schicht, der Costra, und dann von Sand oder Thon bedeckt. Diese salpeterhaltigen Schichten erstrecken sich in Tarapaca über ca. 60 000 Hektar. Der Gehalt der Caliche an Natriumnitrat schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen; nach *Polakowsky* soll eine gute Caliche enthalten:

$NaNO^3$	50 %
NaCl	26 „
Na^2SO^4	6 „

$MgSO^4$	3 %
Unlösliches und Wasser	15 „

(Der Jodgehalt ist bereits früher erwähnt.)

Die Verarbeitung der Caliche, nach Scheidung von der Costra u. s. f., geschieht durch Lauge- und Krystallisationsprozesse; das Jod bleibt in den letzten Mutterlaugen zurück (vgl. pag. 549). Der Rohsalpeter wird durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit und an der Luft gedarrt; er ist infolge seines Gehaltes an Chloriden und Nitraten des Calciums und Magnesiums stets etwas feucht; hat schmutziges Aussehen infolge seines Gehaltes an Eisenoxyd und Bitumen. Er kann durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Man rechnet auf 3 t Caliche eine Ausbeute von 1 t Salpeter. Der jetzt aus Chile nach Europa exportierte hochprozentige Salpeter hat nach *Lunge* durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Natriumnitrat (mit Kaliumnitrat, Nitrit und Jodat) .	96 %
Chloride (als NaCl berechnet)	0,5 „
Sulfate (als Na^2SO^4 berechnet)	0,75 „
Feuchtigkeit	2,75 „

Der gewöhnliche Salpeter zu Düngezwecken enthält 95—95,5 % $NaNO^3$ und 1—2 % NaCl. — Der Natronsalpeter krystallisiert in würfelähnlichen Rhomböedern und wird deshalb auch „cubischer Salpeter“ genannt.

Gewinnung von Kalisalpeter. Hier kamen früher hauptsächlich die ostindischen Vorkommnisse in Betracht, deren Bildung oben besprochen wurde. In Schweden, Ungarn, Spanien und der Schweiz legte man auch zur Gewinnung von Salpeter sog. Salpeterplantagen an, d. h. man mengte Dünger und tierische Abfälle mit lockerer, humoser Erde und besprengte diese Haufen mit Jauche und Wasser; diese Haufen überliess man 2—3 Jahre der Oxydation, bei der durch Salpetergährung (s. o.) Nitrate entstanden.

In Ostindien wird die Salpetererde mit Wasser gelaugt, eventuell unter Zusatz von Holzasche zur Ueberführung sonstiger Nitrate (des Calciums etc.) in Kalinitrat. Aehnlich unter Zusatz von Holzasche laugt man die Erde der Plantagen. Ist die Rohlauge reich an fremden Nitraten, so fügt man kohlens. oder schwefels. Kali, auch Chlorkalium zu, um diese umzusetzen, um die Lauge zu „brechen“; die geklärte Lauge wird eingedampft, das sich abscheidende Kochsalz ausgesoggt und die Lauge dann zur Krystallisation gebracht. Der so erhaltene Rohsalpeter enthält noch 10—20 % fremde Salze, unter denen Kochsalz meist überwiegt. Er kann durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Etwa seit der Zeit des Krimkrieges ist man, infolge erhöhten Bedarfes an Kalinitrat zu Schiesspulver, dazu übergegangen, den Natronsalpeter technisch in Kalisalpeter überzuführen, ihn zu „konvertieren“, was zuerst durch Umsetzung desselben mit Kalilauge oder Potasche geschah. Jetzt wird nur noch mit Chlorkalium konvertiert:

$$NaNO^3 + KCl = NaCl + KNO^3.$$

Dass hiebei eine vollständige, glatte Umsetzung stattfindet, erklärt sich, da ja in einer Lösung von Natriumnitrat und Chlorkalium auch Kaliumnitrat und Chlornatrium vorhanden sein müssen, aus der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit dieser vier Salze. Betrachten wir die folgenden Zahlen

	Temp.	100 Gew.T. Wasser lösen	1 Gew.T. bedarf Gew.T. Wasser zur Lösung
KCl	0°	28,5	3,51
	100°	56,6	1,77
KNO^3. . . .	0°	13,3	7,52
	100°	247,0	0,40
NaCl	0°	35,5	2,82
	100°	39,6	2,53
$NaNO^3$. . .	0°	72,9	1,37
	100°	180	0,56

so sehen wir, dass die Löslichkeit bei 0 und 100° weitaus am meisten differiert (1 : 18,6) bei KNO^3, dass dagegen für NaCl die Löslichkeit fast gleichbleibt (1 : 1,1). Verdampft man also eine Lösung, die sämtliche vier Salze enthält, so krystallisiert Chlornatrium in dem Masse aus, als die Flüssigkeitsmenge abnimmt; dadurch wird der zuerst vorhandene Gleichgewichtszustand zwischen den vier vorhandenen Salzen in dem Sinne gestört, dass die in obiger Gleichung ausgedrückte Umsetzung unter Bildung von Kalisalpeter dauernd fortschreitet, und lässt man dann schliesslich erkalten, so wird dieses Salz auskrystallisieren. Bei der Ausführung löst man zunächst Chlorkalium auf zum spez. Gew. 1,2, giebt dann das Natriumnitrat zu und konzentriert bis 1,5 sp. G. Das sich fortwährend ausscheidende Chlornatrium wird ausgesoggt; die durch Stehenlassen geklärte Lauge kommt in Krystallisiergefässe mit Rührwerk und hier fällt der Salpeter infolge der behufs Erzielung mutterlaugefreier kleiner Krystalle durch Rühren gestörten Krystallisation als feines Krystallmehl aus. Die Krystalle werden durch Decken von Chloriden befreit: Der Salpeter muss für die Schiesspulverfabrikation möglichst chlorfrei sein.

Nitrite. Von grösserer technischer Bedeutung sind, besonders für die Azofarbenfabrikation, auch die Nitrite, von denen hauptsächlich

Natriumnitrit mit 94—95 % $NaNO^2$ in den Handel gebracht wird. Dieses Natriumnitrit wird durch Glühen von Natriumnitrat in hessischen Tiegeln dargestellt und durch Auskrystallisierenlassen des unzersetzten Nitrates gereinigt. Kaliumnitrit wird analog dargestellt oder durch Schmelzen von KNO^3 mit Kupferdrehspähnen; ist meist weniger rein.

Salpetersäure, Allgemeines. An die Salpetergewinnung sei hier angeschlossen die Fabrikation der Salpetersäure, die wir schon gelegentlich der Schwefelsäurefabrikation gestreift haben. Die Salpetersäure wird auch sonst noch in der Industrie in grosser Menge angewendet: Sie dient als Lösungsmittel für Metalle etc., z. B. bei der Scheidung von Silber und Gold, als Aetz- und Beizmittel u. s. w. In grösster Menge wird konzentrierte Säure zur Nitrierung organischer Substanzen in der Teerfarbenindustrie und zur Herstellung der Nitrate des Glycerins, der Cellulose u. s. w. behufs Gewinnung von Explosivstoffen verbraucht. Auch zu Oxydationen wird Salpetersäure vielfach verwendet; diesem Zwecke dient auch die rote rauchende Säure. Zur Bereitung des Königswassers wird endlich noch eine gewisse Menge der Säure verbraucht.

Ueber die Grösse der Produktion liegen, da einerseits die in der Schwefelsäurefabrikation verbrauchte Säure meist nicht als solche kondensiert, sondern direkt verwendet wird, da andrerseits die Salpetersäure, als schwierig zu transportieren, meist an Ort und Stelle des Verbrauches selbst hergestellt wird, wenig Angaben vor. *Jurisch* giebt nach Schätzungen die Produktion des Jahres 1890 an zu 98595 t und zwar für

Vereinigte Staaten von Nordamerika

	Chilisalpeter zersetzt t	HNO^3 theor. t	Verlust geschätzt	Produktion an HNO^3 t
zu Schwefelsäure	12 600	8 872	5,5 %	8 384
zu Salpetersäure	22 632	15 936	7,84 „	14 687
im Ganzen	35 232	24 808	7 %	23 071

Europa

	Chilisalpeter zersetzt t	HNO^3 theor. t	Verlust geschätzt	Produktion an HNO^3 t
zu Schwefelsäure	32 600	22 954	4 %	22 036
zu Salpetersäure	80 305	56 545	5,41 „	53 488
im Ganzen	112 905	79 499	5 %	75 524

und berechnet für Deutschland pro 1890 46 738 t. Die Produktion ist infolge der Einführung rauchlosen Pulvers im Zunehmen begriffen.

Darstellung der Salpetersäure. Während in früheren Jahren vielfach ostindischer Salpeter zur Gewinnung von Salpeter-

säure benutzt wurde, dient hiefür jetzt so ziemlich ausschliesslich der Chilesalpeter. Destilliert man ein Gemenge von 1 Mol. SO^4H^2 mit 2 Mol. $NaNO^3$, so entstehen zwar nach der Gleichung

$$2NaNO^3 + SO^4H^2 = 2HNO^3 + Na^2SO^4$$

2 Mol. Salpetersäure. Intermediär entsteht aber hiebei durch Einwirkung von 1 Mol. SO^4H^2 auf 1 Mol. $NaNO^3$ zuerst bei niedriger Temperatur Natriumbisulfat nach

$$NaNO^3 + SO^4H^2 = HNO^3 + NaHSO^4,$$

das dann erst bei höherer Temperatur auf das zweite Salpetermolekul einwirkt nach

$$NaNO^3 + NaHSO^4 = HNO^3 + Na^2SO^4.$$

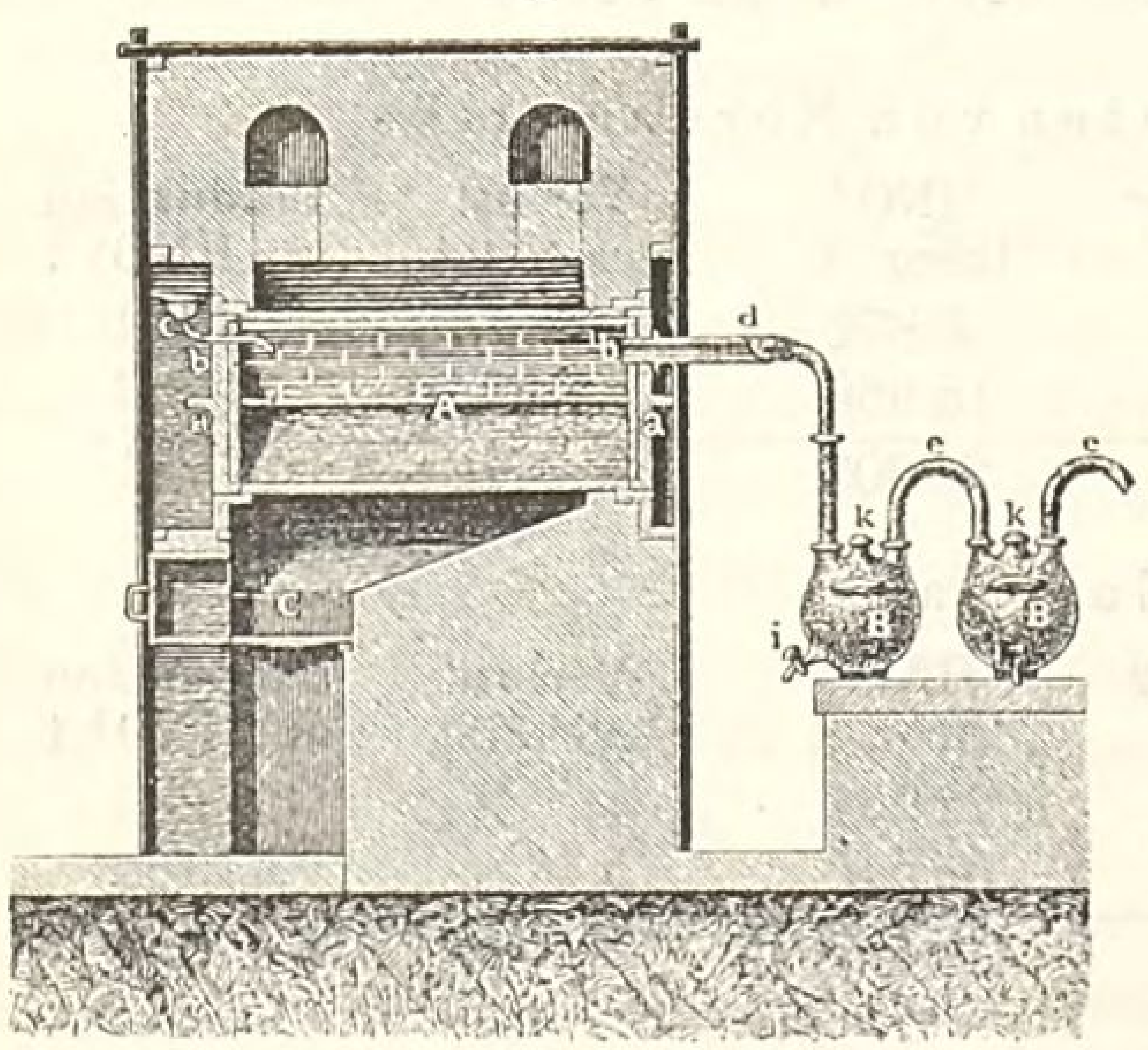
Bei dieser höheren Temperatur zerfällt aber ein guter Teil der Säure nach

$$2HNO^3 = N^2O^4 + O + H^2O$$

unter Bildung von Untersalpetersäure, so dass man bei Kondensation der Dämpfe rote rauchende Säure, die Lösung von N^2O^4 in HNO^3, erhalten würde.

Die Fabrikanten verwenden deshalb Mengen von Schwefelsäure, welche die aus dem „theoretischen Verhältnisse“ ($H^2SO^4 : 2NaNO^3$) errechneten um 50 % und mehr übersteigen; sie verwenden ferner, da auch im Ueberschusse vorhandene konzentrierte Schwefelsäure auf HNO^3 unter Bildung von N^2O^4 wasserentziehend wirkt, wo es sich nicht um Darstellung konzentriertester Säure handelt, nicht die konzentrierte Schwefelsäure, sondern sog. Gloverturm- und Pfannensäure. Zur Fabrikation von roter rauchender Säure wird weniger und konzentriertere Schwefelsäure genommen, auch wohl etwas Stärke zur Reduktion beigesetzt.

Fig. 107.



Während man früher die Destillation in Glasretorten vornahm, benutzt man hiezu jetzt gusseiserne Apparate, Retortencylinder oder Kessel verschiedener Form. Eine solche Retorte zur Destillation von Salpetersäure giebt Fig. 107 *(Schwarzenberg)*. Gusseiserne Cylinder A, von denen eine Reihe zu einem Apparate gehören, sind der ganzen Länge nach

im Innern mit je zwei einander gegenüber stehenden Rippen versehen. Diese tragen ein Gewölbe aus hartgebrannten Backsteinen oder besser einen Halbcylinder aus gebranntem Thon, um das Eisen gegen die Einwirkung der Salpetersäuredämpfe zu schützen. Im untern Teile bedarf das Eisen dieses Schutzes nicht. Je zwei Cylinder werden vom Rost C aus geheizt, wobei die Flamme gezwungen wird, die Cylinder zu umspielen und gleichmässig zu erhitzen. Während der Operation sind die Cylinder durch gusseiserne, innen mit Platten aus gebranntem Thon verkleidete Scheiben a dicht geschlossen. Jede dieser Scheiben hat bei b eine runde Oeffnung, damit in die hintere das zur Fortführung der Salpetersäure bestimmte, gut gebrannte Thonrohr d, in die vordere der zum Eingiessen der Schwefelsäure bestimmte Trichter c eingeführt werden kann. Das Rohr d ist mit dem Kondensationsapparate verbunden. Die Dämpfe werden entweder in Krügen, „Bombonnes“ B, oder auch anderweitig, z. B. in Thonröhren mit anschliessendem Plattenturm kondensiert. (Zur Absorption der letzten Mengen dient bei Verwendung von Bombonnes vorgeschlagenes Wasser).

Soll die Arbeit in oben beschriebenem Apparate begonnen werden, so schliesst man die Cylinder zunächst hinten durch Einsetzen der Scheiben und verbindet sie mit den Bombonnes durch die Röhren d. Darauf wird der Salpeter eingebracht und gleichmässig ausgebreitet. Dann setzt man die vordern Scheiben ein und giesst, nachdem der Kitt getrocknet ist, durch die Trichter c die Schwefelsäure um. Die Oeffnungen der Scheiben, durch welche die Trichter gesteckt waren, werden mit Stopfen aus gebranntem Thon verschlossen und lutiert. Nun werden die Cylinder vorsichtig angeheizt, das Feuer langsam verstärkt und so lange geschürt, bis man an der Abkühlung der Röhren d wahrnimmt, dass keine Salpetersäure mehr übergeht. Sobald die Cylinder genügend abgekühlt sind, werden die vordern Scheiben herausgenommen, das gebildete Sulfat mit eisernen Stangen losgemacht und entfernt. (Dies sog. „Bisulfat“, ein Gemenge von Na^2SO^4 und $NaHSO^4$ ist um so strengflüssiger, je mehr neutrales Sulfat darin enthalten ist; es geht in der Regel in den Sulfatofen.) Die gewonnene Salpetersäure wird, ohne die Bombonnes von der Stelle zu bewegen, entweder durch Hähne i oder mit Hilfe von Glashebern, die man durch die Halsöffnungen k einführt, abgezogen.

Die in den verschiedenen Rezipienten kondensierte Säure ist nicht von gleicher S t ä r k e; sie wird entweder sortiert oder durch Mischung auf gleiche Stärke gebracht. Im ersten Rezipienten ist die Säure durch Schwefelsäure, Untersalpetersäure, eventuell auch Chlor (Jod), in den

folgenden Rezipienten gewöhnlich durch Untersalpetersäure verunreinigt. Die schwache Säure der letzten Rezipienten wird später in den ersten statt Wasser vorgeschlagen. Die Reinigung der rohen Säure von färbenden Verbindungen geschieht durch Erwärmen und Durchleiten von Luft: N^2O^4 (auch N^2O^3) und das Chlor werden so weggetrieben und es bleibt eine wasserhelle Säure zurück. (Am Lichte färbt sich übrigens auch diese wasserhelle Säure wieder rot!) Zur Herstellung reiner Säure geht man zunächst am besten von reinen Materialien aus, verwendet auch chlorfreien Kalisalpeter. Aus der rohen Säure erhält man eine reine Säure durch Destillation aus Glasretorten: N^2O^4 und Chlor gehen zuerst über. Bezüglich des Destillierens von Salpetersäure ist zu beachten, dass bei 123° eine Säure von konstantem spez. Gew. 1,42 übergeht; stärkere Säuren werden also schwächer, schwächere stärker durch diese Destillation. Die Säure wird in Glasballons versendet; der Gefährlichkeit des Transportes wegen stellt man sie im Grossen meist an der Verbrauchsstelle her.

KÜNSTLICHE DÜNGEMITTEL.

Einleitung. Die gesamte grosse Industrie der Fabrikation künstlicher Düngemittel, die sich an Bedeutung wohl mit allen speziell chemischen Industrien messen kann, verdankt ihre Existenz den Arbeiten und Untersuchungen *Liebig*'s. Vor dem Jahre 1840, in dem *Liebig* seine „Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" veröffentlichte, war über die Bedingungen der Ernährung der Pflanzen nur wenig bekannt. Man wusste, dass man düngen müsse, und benutzte hiezu die Exkremente von Mensch und Vieh, besonders den Stalldünger. Man fand, dass durch wiederholte Pflanzungen von Getreide auf gleichem Boden derselbe erschöpft wurde und nur durch Ruhe (Brache) wieder leistungsfähig gemacht werde. Später führte man statt der Brache den Anbau von Klee ein, den man als bodenbereichernd erkannte. Aber auch die Kleepflanze brachte nach mehrjährigem Anbau auf demselben Felde schlechte Erträgnisse, der Boden wurde kleemüde. Man liess deshalb das Feld nach dem Kleebau wieder ruhen und baute Rüben, Kartoffeln etc. darauf. So entstand allmählich der Fruchtwechselbau, der die Dreifelderwirtschaft (Sommergetreide, Wintergetreide, Brache) mit der Zeit verdrängte. Diese bessere Bewirtschaftung, der vermehrte Anbau von Blattfrüchten gestattete ausgedehntere Viehhaltung und besonders die Viehhaltung in Ställen, bei der die tierischen Exkremente zusammengehalten werden konnten und nicht auf Weiden und Stoppelfeldern verloren gingen; diese vermehrte „Mistgewinnung" ihrerseits ermöglichte verstärkte Düngung und besseres Wachsen und Gedeihen der gebauten Pflanzen.

Wie aber der Mist wirke, davon hatte man lange keine Ahnung. Erst Ende vorigen Jahrhunderts begannen exaktere Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen. *Saussure* fand, dass die Pflanzen Kohlensäure zerlegen und daraus organische Stoffe aufbauen. Während er nun für die wildwachsenden Pflanzen nur die Kohlensäure der Luft als Quelle annehmen konnte, schloss er, dass dieselbe zur Massenproduktion der Kulturpflanzen nicht ausreiche und dass diese den Kohlenstoff in konzentrierterer Form aus dem durch Anhäufung des Mistes im Boden sich bildenden „Humus" entnehmen. Die in Fäulnis begriffene Substanz des Mistes bewirke die Ernährung der Pflanzen. *Sprengel* erschloss aus dem stetigen Vorkommen gewisser anorganischer Stoffe in den Pflanzen die Wichtigkeit dieser mineralischen Stoffe. Da trat 1840 *Liebig* mit folgenden Fundamentalsätzen hervor:

„Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische oder Mineralsubstanzen."

„Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali (Natron), Eisen; manche bedürfen Kochsalz."

„Zwischen allen Bestandteilen der Erde, des Wassers und der Luft, welche Teil nehmen an dem Leben der Pflanze, zwischen allen Teilen der Pflanze und des Tieres und seiner Teile bestehe ein Zusammenhang, so zwar, dass wenn in der ganzen Kette von Ursachen, welche den Uebergang des unorganischen Stoffes zu einem Träger der organischen Thätigkeit vermitteln, ein einziger Ring fehle, die Pflanze oder das Tier nicht sein könne."

„Der Mist, die Exkremente der Tiere und Menschen wirken nicht durch ihre organischen Elemente auf das Pflanzenleben, sondern indirekt durch die Produkte ihres Fäulnis- und Verwesungsprozesses, infolge also des Uebergangs ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure und ihres Stickstoffs, in Ammoniak (oder Salpetersäure). Der organische Dünger, welcher aus Teilen oder Ueberresten von Pflanzen und Tieren bestehe, lasse sich demnach ersetzen durch die unorganischen Verbindungen, in welche er im Boden zerfällt."

Diese *Liebig*'schen Sätze stehen heute noch in Kraft; auf Grund derselben hat sich die ganze neuere Agrikulturchemie und Düngerlehre entwickelt. Es hat sich aus den seit *Liebig*'s Zeiten von vielen Forschern ausgeführten Untersuchungen und Kulturversuchen etwa Folgendes ergeben.

Die Kohlensäure wird der Atmosphäre durch die Blätter direkt, dem Boden durch die Wurzeln in Wasser gelöst entnommen.

Das Ammoniak entstammt der Atmossphäre, gelangt mit Regen und Schnee in den Boden, wo es auch durch Fäulnis- und Zersetzungsprozesse gebildet wird. Das Ammoniak wird im Boden rasch zu Salpetersäure oxydiert; die Pflanzen nehmen deshalb meistens den Stickstoff in Form von Nitraten auf. Stickstoff als solcher wird von den Pflanzen in der Regel nicht assimiliert, nur die sog. „Stickstoffsammler" assimilieren unter Vermittelung von Bakterien (Rhizobium leguminosarum) direkt Stickstoff. Rhizobium leguminosarum erzeugt in den Wurzeln der Leguminosen, bes. der Papilionaceen knöllchenartige Anschwellungen und regt in der ganzen Pflanze grössere Wachstumsenergie, namentlich aber lebhaftere Assimilation von Kohlensäure, sowie gesteigerte Assimilation von freiem Stickstoff an. (Der Humus, durch Stalldüngung und Gründüngung erzeugt, enthält nicht direkt kohlenstoffhaltige Pflanzennährstoffe, sondern liefert einerseits in seinen Salzen und den Endzersetzungsprodukten seiner stickstoffhaltigen Substanz Nährstoffe, andrerseits wirkt er in günstigem Sinne physikalisch durch Auflockerung des Bodens, Zurückhaltung von Feuchtigkeit und von gelösten Salzen etc. Die physikalische Beschaffenheit des Bodens ist überhaupt stets von grösstem Einflusse.)

Bilden Kohlensäure, Ammoniak und Wasser die atmosphärischen Nahrungsmittel der Pflanze, so bilden die übrigen die eigentlichen mineralischen Nährstoffe, die für die Entwicklung der Pflanze gleichfalls unentbehrlich sind.

Von den atmosphärischen Pflanzennährstoffen steht nun die Kohlensäure der Luft stets in genügender Menge der Pflanze zur Verfügung; Wasser und Ammoniak bezw. Nitrate müssen unter Umständen zugeführt werden. Mit der Ernte wird ein gewisses Quantum an Stickstoff haltender Substanz entfernt; sie kann durch Zufuhr von Stalldünger oft völlig ersetzt werden, häufig aber ist direkte Zufuhr von Stickstoff haltendem Kunstdünger erforderlich. Die mit der Ernte entnommenen Kohlehydrate etc. werden aus der Kohlensäure der Luft von selber ersetzt.

Von den mineralischen Nährstoffen sind Magnesia, Eisen, Schwefelsäure etc. meist in genügender Menge in Boden vorhanden, auch Kalk; doch ist unter Umständen schon Zufuhr von Gips oder Kalkmergel günstig. Diejenigen, an denen es bald fehlen wird, sind das Kali und die Phosphorsäure. Das Kali kann, wie der Stickstoff, bei Stalldüngung annähernd wieder ersetzt werden; an Phosphorsäure muss wohl immer zugeführt werden. (Durch den Kleebau und die Brache wurde dies Defizit früher zu ergänzen versucht:

Klee hat lange Wurzeln, die aus tiefern Schichten die Phosphorsäure entnehmen; während der Brache wird durch die Wirkung der Bodenkohlensäure das zur Pflanzennahrung nicht direkt brauchbare unlösliche Kalkphosphat aufgeschlossen, d. h. löslich gemacht.)

Wir sind also dadurch, dass wir das Defizit an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff jährlich begleichen, im Stande, von dem gleichen Boden ununterbrochen, ohne Einschaltung von Kleebau oder Brache, wieder die gleichen Ernten zu entnehmen, wenn wir neben dem Stalldünger die entsprechenden Mengen Kunstdünger aufbringen; wir sind aber auch im Stande, bei reichlicherer Zufuhr von Kunstdünger den Boden intensiver zu bewirtschaften und reichere Ernten zu erzielen. Die Zufuhr von Kunstdünger ist heutzutage um so erforderlicher geworden dadurch, dass die landwirtschaftlichen Erzeugnisse grösstenteils nicht an Ort und Stelle ihrer Produktion aufgebraucht werden, wodurch die in den tierischen und menschlichen Exkrementen enthaltenen Pflanzennährstoffe für den Ackerbau der Produktionsgegend vielfach unzugänglich werden.

Dem Gesagten entsprechend, haben wir im Folgenden zu unterscheiden Phosphatdünger, Kalidünger und Stickstoffdünger; diese sollen der Reihe nach besprochen werden. Auf die Art ihrer Anwendung, d. h. auf die bei der Anwendung zu beobachtenden Regeln ist hier nicht einzugehen, nur sei erwähnt, dass hier von Fall zu Fall zu entscheiden ist, dass allgemeine, für jeden beliebigen Boden geltende Vorschriften nicht aufzustellen sind, wie auch Dünger für bestimmte Pflanzengattungen („Rübendünger" „Weinbergsdünger" u. s. f.) sich nicht so ohne Weiteres ein für alle Mal zusammenstellen lassen, sondern dem betreffenden Boden speziell angepasst werden müssen. Dann sei noch Folgendes betont:

Die Pflanzennährstoffe müssen im Boden in passender Form enthalten sein, wenn sie der Pflanze nützen sollen, genügend fein verteilt und durch Verwitterung aufgeschlossen, d. h. löslich und assimilierbar gemacht. Die meisten künstlichen Düngemittel werden in löslicher Form aufgebracht, und da ist es nun die Absorptionsfähigkeit des Bodens, die sie in den oberen Schichten zurückhält, wo sie von den Wurzeln noch erreicht werden. Würde der Boden nicht diese löslichen Verbindungen zurückhalten, so würden sie vom Regen entweder weggewaschen oder zu weit in die Tiefe geführt, d. h. den Wurzeln unzugänglich gemacht werden.

Statistisches. Ehe wir nun zur Besprechung der Düngersorten selbst übergehen, gebe ich noch einige statistische Daten zunächst über die

Summen, die Deutschland jährlich ans Ausland zahlt für Düngemittel. Es betrug der Ueberschuss der Einfuhr über die Ausfuhr im Jahre 1894 bei

Ammoniumsulfat	42 174 t =	10,1 Mill. Mark
Guano	45 963 t =	7,4 „ „
Chilesalpeter	371 169 t =	63,0 „ „
Knochenmehl	28 044 t =	3,3 „ „
Superphosphat	48 076 t =	2,5 „ „
		86,3 Mill. Mark.

Bei Thomasschlacken überstieg die Ausfuhr etwas die Einfuhr, in der Höhe von 0,2 Mill. Mark, so dass wir 1894 rund 86 Mill. Mark ans Ausland zahlten, resp. ca. 70 Mill. Mark, da der Chilesalpeter nur etwa zu 80—85 % zu landwirtschaftlichen Zwecken verbraucht wird und auch das Ammonsulfat zum Teil andern Zwecken dient.

Ueber die jährliche Gewinnung von Phosphaten wurde 1892 folgende Uebersicht gegeben:

Südkarolina	600 000 t
Frankreich	450 000 t
Florida	200 000 t
Belgien	200 000 t
Deutschland	40 000 t
England	20 000 t
Canada	15 000 t
Norwegen, Russland etc.	100 000 t
	1 625 000 t.

Davon verbrauchten:

Vereinigte Staaten	500 000 t
England	300 000 t
Frankreich	350 000 t
Deutschland	250 000 t
Belgien und Holland	75 000 t
Italien, Spanien, Schweden	150 000 t
	1 625 000 t.

Hasenclever schätzt den jährlichen Phosphorsäurebedarf für die landwirtschaftlichen Erzeugnisse Deutschlands auf 640 275 t; hiezu werden verwendet:

500 000 t Superphosphat (15 %) . . .	75 000 t P^2O^5
450 000 t Thomasphosphat (17 %) . .	76 500 t „
45 200 t Guano (10 %)	4 520 t „
	156 020 t P^2O^5.

Demnach fehlen 484 255 t P^2O^5, welche Menge durch tierische und menschliche Exkremente gedeckt werden könnte, wenn der Verlust nur 12½ % betrüge; in Wirklichkeit gehen aber etwa 50 % verloren, und bleibt sonach ein Fehlbetrag von 207 470 t P^2O^5.

Die Produktion an Superphosphat in Deutschland wird auf

550—600 000 t geschätzt, ebenso hoch die Produktion an Thomasschlackenmehl.

Phosphatdünger. Soll das uns in den Knochen, im Guano und in den natürlich vorkommenden Phosphoriten zur Verfügung stehende Tricalciumphosphat von der Pflanze aufgenommen werden, so muss es aufgeschlossen, d. h. löslich gemacht werden. *Liebig* gab hiefür in seinem oben zitierten Werke bereits die noch jetzt ausgeführte Methode der Aufschliessung mit Schwefelsäure an. Lässt man Schwefelsäure auf Tricalciumphosphat im Verhältnisse von $2H^2SO^4$: $Ca^3P^2O^8$ einwirken, so entstehen nach

$$Ca^3P^2O^8 + 2H^2SO^4 = CaH^4P^2O^8 + 2CaSO^4$$

Monocalciumphosphat und Gips. (Die im Anfange daneben entstehende freie Phosphorsäure setzt sich mit noch vorhandenem Tricalciumphosphat in Monocalciumphosphat um, so dass neben Gips wesentlich nur Monocalciumphosphat entsteht.) Dieses Gemisch nun, das neben Gips die Phosphorsäure als lösliches Monocalciumphosphat enthält, ist das sog. Superphosphat. *Liebig* gab an, man solle Knochen in dieser Weise zersetzen; in Deutschland verwendete man die Knochenkohlenrückstände der Zuckerfabriken. In England ging man bald zur Aufschliessung der Koprolithe über, der in Tricalciumphosphat übergegangenen Exkremente vorweltlicher Tiere. Infolge gesteigerter Anforderungen schritt man zur Verarbeitung der in den Steppen Afrikas und Amerikas lagernden Knochen wilder Tiere und zur Aufschliessung der natürlich vorkommenden Phosphate, die heutzutage das Hauptmaterial bilden. Auch Guano, aus Exkrementen von Seevögeln bestehend, wurde von *Liebig* bereits empfohlen. Die in Südamerika in den Fleischextraktfabriken zum Heizen verwendeten Knochen dienen, weiss gebrannt als Knochenasche, ebenfalls zur Superphosphatfabrikation.

Von natürlich vorkommenden Phosphaten sind hier die sog. Phosphorite, die Calciumphosphate, zu erwähnen. Apatit (Estremaduraphosphat), $3P^2O^8Ca^3 . CaCl^2(CaFl^2)$, mit 70—80 % Phosphat, kommt in Spanien in grösster Menge vor; dann sind anzuführen die Lahnphosphorite Deutschlands, mit ca. 60 % Phosphat, die Sommephosphorite Frankreichs, die grossen Lager in Florida und Südkarolina etc. (s. o.). Bedenklich ist in diesen Phosphoriten immer ein höherer Eisen- und Thonerdegehalt, da er ein „Zurückgehen“ der Phosphorsäure (s. u.) bewirkt. — Bezüglich des Guanos sei erwähnt, dass hier zu unterscheiden ist zwischen dem stickstoffreichen Peruguano (mit ca. 25 % P^2O^5 und 15 % N), dessen or-

ganische Stickstoffverbindungen die Aufschliessung der Phosphorsäure im Boden bewirken und der in den 60er und 70er Jahren von Bedeutung war, jetzt aber kaum mehr sich findet, und den stickstoffärmeren Guanophosphaten (Baker-, Malden-, Mejillonesguano u. s. w.). Letztere sind ebenfalls organischen Ursprungs, allein die stickstoffhaltigen Verbindungen sind grossenteils ausgewaschen, so dass die Phosphate mittelst Schwefelsäure aufgeschlossen werden müssen. (Der Peruguano ist in der regenlosen Tropenzone gebildet worden und sind darin deshalb die stickstoffhaltigen Substanzen — Harnsäure und Zersetzungsprodukte — noch erhalten.)

Superphosphat. Zur Darstellung des Superphosphates werden, wie besprochen, die Rohmaterialien mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Damit nun die Einwirkung rasch vor sich gehe, müssen diese vorher zerkleinert werden. Hiezu dienen meist Kugelmühlen, deren eine in den Fig. 108 und 109 *(Muspratt)* dargestellt

Fig. 108.

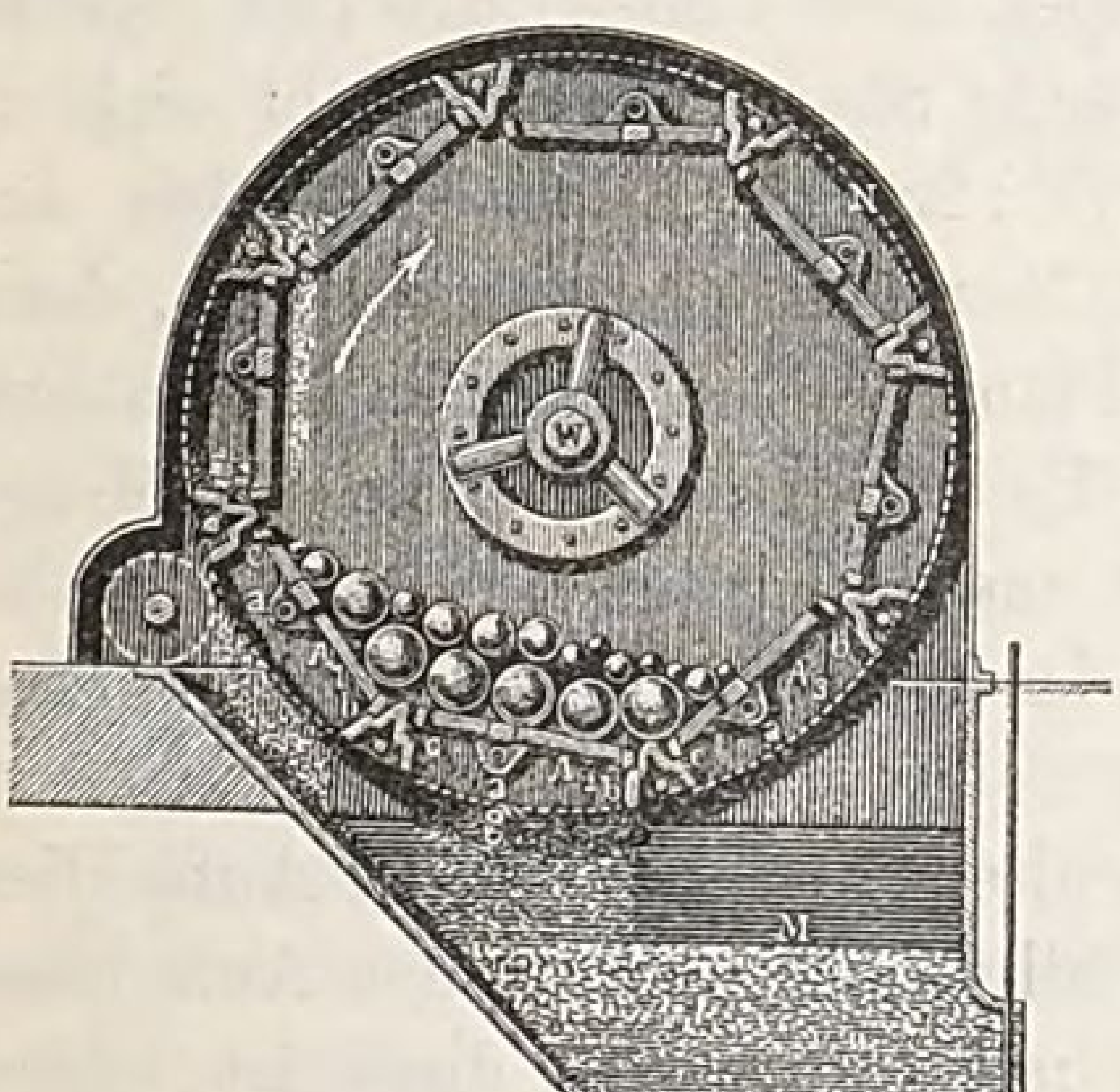
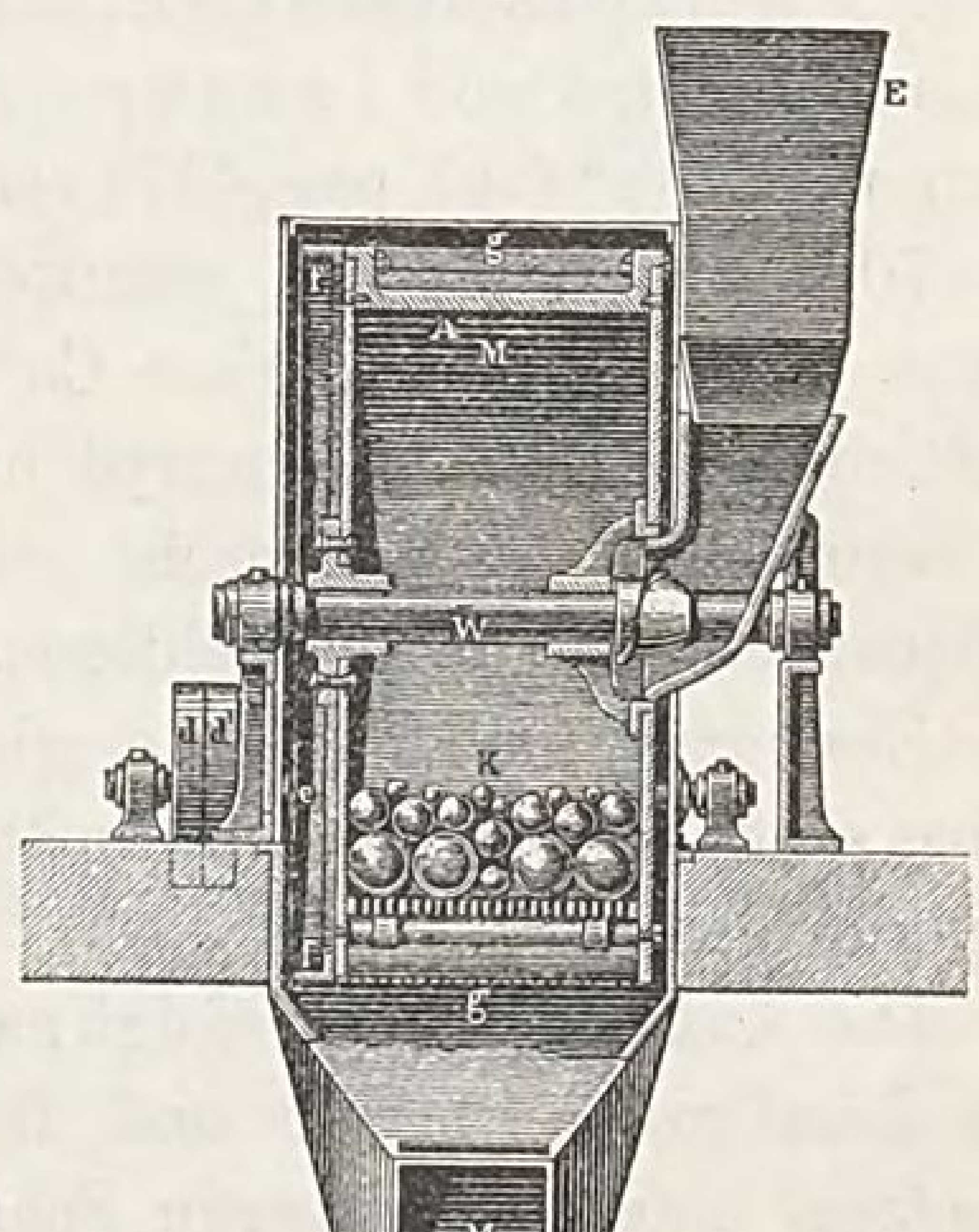


Fig. 109.



ist. Sie bestehen aus einem starken eisernen, rotierenden cylindrischen Hohlkörper, in welchem sich eine grosse Anzahl schwerer eisernen Kugeln befinden. Die hier gezeichnete Konstruktion rührt von *M. Friedrichs* her. Auf der starken Welle W ist die Mühle M aufgezogen und erhält ihre Bewegung von den Rinnenscheiben dd′, durch welche das Zahnrad e getrieben wird. Letzteres greift mit seinen Zähnen in ein grosses Zahnrad f, welches an der Aussenseite des cylindrischen Mahlkörpers M befestigt ist. Der Innenraum wird durch 8 Rostflächen A,

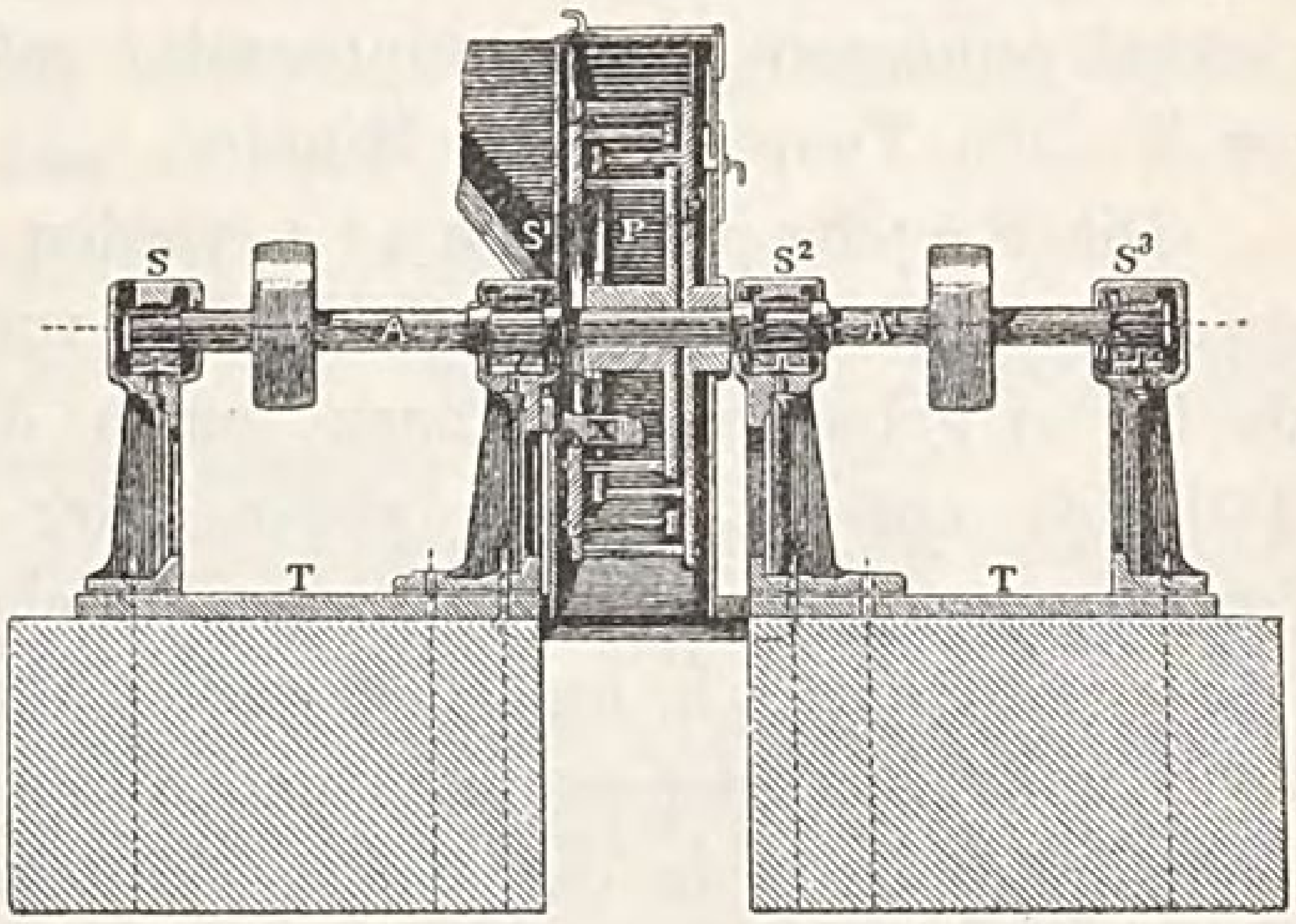
A^1, A^2, A^3, auf denen die Kugeln K ruhen, abgegrenzt. Diese Rostflächen sind nicht stabil, sondern je um einen Zapfen a bis zu einem gewissen Grade drehbar und legen sich mit ihren Enden c und b auf starke rippenförmige Träger. Diese Träger sind nach aussen hin durch grobgelochte Bleche g, welche einem feinen Beuteltuche als Unterlage dienen, untereinander verbunden. Das Mahlgut wird durch den Rumpf E eingeworfen, durch die Wirkung der Kugeln zerkleinert, fällt durch die Zwischenräume der Rostflächen und sammelt sich in dem Raume unterhalb der Rostfläche auf der dazu gehörenden Siebfläche. Alles, was die Siebfläche nicht passieren kann, wird bei der Umdrehung des Mahlkörpers mitgenommen und fällt bei der weiteren Drehung durch das Aufkippen des betreffenden Rostes in den Innenraum zurück, um von Neuem der Wirkung der Kugeln ausgesetzt zu werden. Das feine Mehl, welches durch die Siebfläche gegangen ist, sammelt sich in den Mehlkasten M. Die ganze Vorrichtung ist von dem eisernen Gehäuse N umgeben, durch welches jedem Verstäuben vorgebeugt ist.

Die fein gemahlenen Phosphorite etc. werden nun durch Schwefelsäure aufgeschlossen, und zwar benutzt man hiezu die sog. „Kammersäure" (vgl. pag. 417) vom spez. Gew. 1,53—1,615 (50 - 55° Bé; 63—70 % SO^4H^2). Die anzuwendende Säuremenge ergiebt sich zunächst aus dem Verhältnisse $Ca^3P^2O^8 : 2SO^4H^2$, dann soll aber auch sämtliche Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde gebunden werden, ferner ist eventuelles Vorhandensein von Fluor- und Chlorcalcium, Calciumcarbonat etc. zu berücksichtigen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde giebt man gern einen gewissen Ueberschuss an Schwefelsäure, um später das Zurückgehen der Phosphorsäure zu vermeiden.

Die Aufschliessung erfolgt nach altem Verfahren in der Aufschliess- oder Mischgrube, besser und fast allgemein jetzt in der Aufschliessmaschine, einer gusseisernen Schale mit Rührwerk; diese ist bedeckt und hat ein Dunstrohr zur Abführung der in Freiheit gesetzten flüchtigen Säuren: Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure, sowie des bei Gegenwart von Silicaten entstehenden Fluorsiliciums. In der Maschine wird das Phosphoritpulver mit der Säure gemischt und der Brei dann sofort in den Superphosphatkeller abgelassen; in diesen geschlossenen Räumen findet unter Entbindung der Reaktionswärme — bis 120° — die Haupteinwirkung zwischen Phosphat und Säure statt. Nach etwa 12 Stunden kommt die festgewordene Masse auf eine durch Abdampf geheizte Darre oder in kontinuierlich wirkende Trockenkanäle, in welch letzteren das Trocknen nach dem Gegenstromprinzip erfolgt (vgl. Kanalöfen, pag. 337).

Nun folgt das Zerkleinern des Superphosphates; dies geschah früher dadurch, dass man dasselbe einfach mit der Schaufel durch ein schräg gestelltes Standsieb warf. War ein solches Sieben wegen zu nasser Beschaffenheit der Ware nicht möglich, so wurde dieselbe in einem Stachelwalzwerk bearbeitet und wieder aufs Lager gebracht, damit die Luft trocknend einwirke. Jetzt erfolgt die Zerkleinerung des trocknen Superphosphats meist vermittelst des von *Carr* erfundenen Desintegrators, der in Fig. 110 *(Muspratt)* im Vertikaldurchschnitt abgebildet ist. Die Zerkleinerung erfolgt in der Weise, dass das Superphosphat durch Centrifugalkraft nacheinander gegen die Wandungen von vier aus Eisenstäben gebildeten, in rascher Rotation befindlichen Körben geschleudert, hier von den Stäben zerschlagen und durch die Zwischenräume zwischen den Stäben getrieben wird. Beim Verlassen des ersten Korbes wird es sofort von den Stäben des in entgegengesetzter Richtung rotierenden zweiten Korbes getroffen; dann gelangt es analog in den dritten und vierten Korb und wird endlich gegen die Wandung des Gehäuses getrieben, welches den ganzen Apparat umgiebt. Die einzelnen Körbe sind in der Weise gebildet, dass an der Peripherie einer gusseisernen Scheibe kantige Eisenstäbe in geringem Abstande von einander befestigt sind, die an ihrem entgegengesetzten Ende durch einen starken eisernen Ring zusammengehalten werden. Die vier Körbe sind konzentrisch in einander gesetzt; der innerste, zur Aufnahme des Materials bestimmt, ist am kleinsten, seine Stäbe sind am weitesten gestellt. Die übrigen sind so viel grösser, dass ein die Flugbahn der zu zerkleinernden Körper bildender Raum zwischen jedem Paare verbleibt; entsprechend der weitergehenden Zerkleinerung sind die Stäbe der äusseren Körbe näher gestellt, als die der inneren. Weiter sind die Körbe so gestellt, dass der Boden des dritten und ersten und der Boden des vierten und zweiten sich einander gegenüber liegen, so dass diese Bodenplatten den Verschluss bewirken. Die Bodenplatten des ersten und dritten Korbes sind auf der Welle A, die des zweiten und vierten Korbes auf der Welle A^1 befestigt. Die Welle A ruht in den nach

Fig. 110.



Art der Schmierbüchsen der Eisenbahnachsen eingerichteten Schmierlagern SS^1, die Welle A^1 in den Lagern S^2S^3. Beide Wellen erhalten ihre Bewegung durch die Riemenscheiben, die im entgegengesetzten Sinne rotieren. Das zu zerkleinernde Superphosphat fällt durch einen seitwärts angebrachten Rumpf oberhalb des Lagers S^1 durch eine Oeffnung in den innersten Korb, wird hier von der Centrifugalkraft ergriffen, zunächst gegen das massive feststehende Stahlstück X geschleudert, hier bereits gröblich zerbrochen und empfängt darauf auf seiner weiteren Bahn die Schläge der rotierenden Stäbe, so dass es an der Peripherie des letzten Korbes in weitaus genügendem Masse zerkleinert ankommt. Der Desintegrator rotiert mit einer Geschwindigkeit von 4—500 Touren in der Minute.

Die Superphosphate werden meist nach ihrem Werte an wasserlöslicher (als $CaH^4P^2O^8$ vorhandener) Phosphorsäure (14 bis 18 %) gehandelt, die nach genau durch Konventionen geregelten Methoden mittelst der Molybdän- oder Uranmethode bestimmt wird. Beim Lagern kann ein Teil dieser löslichen Phosphorsäure wieder „zurückgehen", d. h. unlöslich werden durch Bildung unlöslicher Eisenoxyd- und Thonerdephosphate und durch Umwandlung löslichen Monocalciumphosphates in unlösliches Dicalciumphosphat nach

$$CaH^4P^2O^8 + Ca^3P^2O^8 = 2Ca^2H^2P^2O^8.$$

Da die „zurückgegangene" Phosphorsäure im Boden übrigens, wenn auch langsamer, doch zur Wirkung kommt, bestimmt man sie durch Digestion des in Wasser unlöslichen Teiles mit Ammoniumcitratlösung als „citratlösliche" Phosphorsäure.

Doppelsuperphosphat; Düngesalze. Neben der Fabrikation des gewöhnlichen Superphosphates hat man in Deutschland jetzt auch die Fabrikation von Doppelsuperphosphaten und Düngesalzen aufgegriffen, bei der zunächst aus Lahnphosphoriten Phosphorsäure dargestellt wird. Schon durch 5 %ige Schwefelsäure wird aus dem feinen Phosphoritmehle fast alle Phosphorsäure des Calciumphosphats gelöst, dagegen werden nur unwesentliche Mengen der Sesquioxydphosphate zersetzt. Nach dem Verfahren von *Müller, Packard & Co.* in Wetzlar wird deshalb fein gemahlener Phosphorit mit der zu seiner Zersetzung nach

$$Ca^3P^2O^8 + 3H^2SO^4 = 2PO^4H^3 + 3CaSO^4$$

erforderlichen Menge Schwefelsäure von 10—16 % in einem mit Rührwerk versehenen Bottich versetzt, die in Lösung gebrachte Phosphorsäure von den ungelösten Teilen (Gips, Eisen- und Thonerdephosphat,

Sand) abgezogen und auf 40—50 % P^2O^5 konzentriert. Nach *H. & E. Albert* in Biebrich wird die Extraktion dadurch bewirkt, dass man Phosphorit und Säure eine Stunde lang durch einen Nassmahlgang laufen lässt. Der Gips wird in Pressen gewaschen und gepresst und findet als Phosphatgips bezw. Superphosphatgips passende Verwendung; er bindet das aus dem Stallmist entweichende Ammoniak und wird mit diesem zusammen als Dünger benutzt. — Die Phosphorsäure wird mit Knochenasche, Guano oder sonstigen reinen Phosphaten vermischt und die Mischung in Gruben oder Kammern gelagert. Sie gebraucht zum Erhärten mehr Zeit als das Superphosphat, da der wasserbindende Gips fehlt. Sie wird schliesslich getrocknet und in Desintegratoren zerkleinert. Das so nach

$$Ca^3P^2O^8 + 4PO^4H^3 = 3CaH^4P^2O^8$$

entstandene Doppelsuperphosphat, ein gipsfreies Monocalciumphosphat, enthält 40—46 % wasserlösliche Phosphorsäure.

Seit 1885 stellt man aus der Phosphorsäure auch kali- und ammoniakhaltige Düngesalze her, hauptsächlich phosphors. Kali. *Müller, Packard & Co.* verwenden dazu Sulfate und erhalten nach

$$K^2SO^4 + PO^4H^3 = PO^4H^2K + SO^4HK$$

ein saures Doppelsalz mit 24 % löslicher P^2O^5 und 26 % K^2O, bezw. 25 % P^2O^5 und 10 % N (im Ammoniaksalz). *H. & E. Albert* haben das Verfahren durch *Th. Meyer* vervollkommnet; sie mischen mittelst Rührwerk etwa 10prozentige Phosphorsäure mit der entsprechenden Menge Kaliumsulfat und fein gemahlenem belgischem Kreidephosphat. Es entsteht nach

$$K^2SO^4 + 2PO^4H^3 + CaCO^3 = 2PO^4KH^2 + CaSO^4 + CO^2 + H^2O$$

Monokaliumphosphat neben Gips und Kohlensäure. Ist die Umsetzung nach etwa einer Stunde vollendet, so filtriert man durch Filterpressen und dampft die Lösung zur Trockne ein. Das Fabrikat enthält 38—40 % lösliche P^2O^5 und 31—33 % K^2O. Der Filterrückstand besteht aus Gips und Phosphat und geht zur Phosphorsäureextraktion.

Thomasschlackenmehl. Von grösster Bedeutung ist jetzt für die Landwirtschaft die beim Thomasieren des Eisens erhaltene Thomasschlacke mit 12—22 % (in der Regel 15—16 %) P^2O^5 (vgl. pag. 173). Sie enthält, wie bereits früher bemerkt, neben viel überschüssigem Kalk, Eisen- und Manganverbindungen als wichtigen Bestandteil, wie *Hilgenstock* erkannte, ein Tetracalciumphosphat $P^2O^9Ca^4$. Dieses findet sich zuweilen krystallinisch in der Schlacke ausgeschieden und scheint nicht etwa ein überbasisches Orthophosphat, sondern das Calcium-

salz einer achtbasischen Diphosphorsäure $P^2O(OH)^4$ zu sein. Die Schlacke ist eine harte, von Hohlräumen durchsetzte krystallinische Masse, die an der Luft allmählich zerfällt, indem der Aetzkalk Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht. Das Tetracalciumphosphat wird bei diesem Zerfall der Schlacke nicht zersetzt.

Anfangs galt die Schlacke als wertlos und wurde auf die Halde geworfen, da man sie ihres hohen Eisen- und Kalkgehaltes wegen nicht aufschliessen konnte. Allmählich tauchten Verfahren auf zur Erhöhung des Düngewertes desselben, die aber hier nicht besprochen werden sollen. Man kam zur Einsicht, dass die Schlacke in genügend zerkleinertem Zustande direkt als Düngemittel zu gebrauchen, wenn auch langsamer wirkend, und dass die Beimengungen von Eisen- und Schwefelverbindungen, die man anfangs sehr fürchtete, doch nicht so schädlich seien. In Citronensäure und Oxalsäure, sowie in sauren und ammoniakalischen Citratlösungen ist die Phosphorsäure der Schlacke löslich, ebenso in kohlensäurehaltigem Wasser. Es wird deshalb jetzt die Schlacke sorgfältig zerkleinert, was gewöhnlich in Kugelmühlen geschieht. Das Thomasschlackenmehl soll 80 % durch Siebe von 0,2 mm Maschenweite gehendes Feinmehl enthalten.

In Hörde fabriziert man sog. Patentphosphatmehl mit mindestens 24 % P^2O^5 nach *Scheibler*'s Patenten. Es wird beim Thomasieren, bei dem zur völligen Entphosphorung des Eisens mehr Kalk erforderlich ist, als der Verbindung $Ca^4P^2O^9$ entspricht, zuerst eine für völlige Entphosphorung nicht ganz ausreichende Menge Kalk in die Birne gegeben, diese hochprozentige Schlacke wird abgegossen und dann erst der Rest des Kalks in die Birne gebracht. (Die zweite, phosphorsäurearme, eisenreiche Schlacke geht in den Hochofen zurück.) Um die Schlacke phosphorsäurereicher zu machen, setzt man in letzter Zeit anstatt des Kalks niederprozentige Phosphatkreiden dem Roheisen im Konverter zu.

Kalidünger. Das in früherer Zeit, vor dem Aufblühen der Stassfurter Kaliindustrie zur Verfügung stehende Quantum an Kaliverbindungen reichte zur Deckung des infolge intensiverer landwirtschaftlicher Produktion sich fortwährenden steigernden Bedarfes an Kalisalzen für landwirtschaftliche Zwecke nicht aus. Der Landwirt war nicht mehr im Stande, seinen erschöpften Feldern das erforderliche Quantum an Kalisalzen zuzuführen. Wurden doch z. B. den Magdeburger Feldern jährlich 50 000 Ztr. Kalisalze in Form von Schlempekohle entzogen und erkannte man bald, dass die „Müdigkeit“ der Aecker für gewisse Kulturpflanzen oft auf den Mangel an Kalisalzen zurückzuführen sei.

Da wurde durch Erkenntnis der Wichtigkeit des Stassfurter Lagers, durch Hebung seiner Schätze an Kalisalzen die Frage zu einem für Industrie und Landwirtschaft günstigen Abschlusse gebracht.

Es entwickelte sich die bereits früher (pag. 477 ff.) besprochene grossartige Stassfurter Kaliindustrie und es standen der Landwirtschaft Kalisalze in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung.

Indem auf das früher Gesagte bezüglich des Vorkommens und der Gewinnung der einzelnen landwirtschaftlich verwendeten Salze verwiesen wird, sei nur (nach *Pfeiffer*, die *Stassfurter Kaliindustrie*) aufgezählt, was als Düngemittel Verwendung findet, und sei bemerkt, dass sämtliche Produkte für die Anwendung in der Landwirtschaft in trocknen und pulverförmigen Zustand übergeführt werden müssen. Diese Operation beschränkt sich bei den natürlichen Bergprodukten auf das Mahlen, erfordert dagegen für die Produkte der Fabriken ein vorheriges Trocknen und Calcinieren. Die folgende Tabelle giebt nun nach *Pfeiffer* die mittlere Zusammensetzung der gebräuchlichsten Düngesalze:

	K^2O %	K^2SO^4 %	KCl %	NaCl %	$MgCl^2$ %	$MgSO^4$ %	$CaSO^4$ %	Unlösl. %	Wasser %
1. Carnallit	9,9	—	15,7	21,5	21,3	13,0	0,3($CaCl^2$)	2,0	26,2
2. Kainit	12,7	23,5	—	31,4	13,0	16,2	1,2	0,7	14,0
3. Krugit	9,46	17,5	—	9,5	2,8	10,4	36,0	14,0	9,8
4. Polyhalit	13,0	24,0	--	15,9	—	16,5	38,3	0,3	5,0
5. Hartsalz	13,3	—	21,1	32,5	—	35,1	6,0	—	5,3
6. Kieserit (Abfallsalz)	3,7	—	5,9	34,3	7,5	35,8	1,4	1,6	13,5
7. Erfurter Düngesalz	—	—	—	23,5	—	—	71,7	1,5	3,3
8. Calcinierter Kainit	14,3	26,4	—	34,0	11,2	17,6	1,0	2,1	7,7
9. Kalidünger	8,5	7,9	6,7	6,8	12,0	45,8	5,7	8,0	7,0
10. Wiesendünger I.	10,3	5,0	12,0	35,0	13,7	29,5	3,5	5,3	6,0
11. Kali- u. Magnesiadünger	15,2	6,2	18,9	15,0	9,4	34,1	4,7	6,0	5,7
12. Konzentr. Kalidünger	25,7	2,0	39,0	30,6	4,3	15,7	2,9	2,3	3,2
13. Chlorkalium Min. 50	33,2	—	51,0	39,4	1,5	4,5	1,6	0,2	1,8
14. Gereinigte Kalimagnesia	27,0	50,0	—	3,0	—	34,0	5,0	2,5	5,5
15. Schwefels. Kali II.	37,9	70,0	—	12,5	—	15,0	0,5	—	2,0

„Bei den Bergprodukten (1—7) ist auch das aus Steinsalz und Anhydrit bestehende Erfurter Düngesalz angeführt. Der am meisten bezogene Kainit wird nur mit 23 % K^2SO^4 (= 12,4 % K^2O) garantiert. Krugit wird vom Neustassfurter Werk mit 17 % K^2SO^4 (= 9,2 % K^2O) geliefert. Polyhalit ist in Neustassfurt nur hie

und da, das Hartsalz im Leopoldshaller Salzwerk auch nicht immer zu haben. Für das Abfallsalz (6) wird ein Gehalt an Kali überhaupt nicht garantiert, doch sind die Werke gezwungen, auf eine hinreichende Proportion an Kieserit zu sehen, da der Steinsalzgehalt 35 % nicht überschreiten darf."

Die Nr. 8—15 sind Fabrikate. „Früher wurde von den Fabriken auch natürlicher Kainit calciniert und gemahlen (8); da hiebei aber zumeist doch nur 1/5 des Chlormagnesiums zerstört wurde, zog man später vor, Kunstprodukte von ähnlicher Zusammensetzung zu substituieren, die ja ohnedies calciniert werden mussten; statt künstlichen Kainit nannte man diese Präparate auch wohl präparierten Kainit, was allerdings leicht zum Glauben Veranlassung geben konnte, als ob hier das calcinierte Naturprodukt vorliege. Bei der Anwesenheit fertig gebildeten Kaliumsulfats und dem das restierende Chlorkalium meist weit überragenden Gehalt an Magnesiumsulfat bezeichnete man die niedergrädigen Düngesalze (9 und 10) als rohes schwefelsaures Kali, auch Kalidünger I und die Produkte von 15—18 % Gehalt an Kali (11) als rohe schwefelsaure Kalimagnesia oder schwefelsauren Kalimagnesiadünger. Gegenwärtig hat man dieselben nach ihrem vorwiegenden Gebrauch Wiesendünger, auch Kali- und Magnesiadünger oder Kalidünger kurzweg benannt, unter Hinzufügung des garantierten Gehaltes an Kali, welcher ausschlaggebend für den Preis ist.

9 und 11 sind Produkte des Neustassfurter Werkes, in denen ein Minimalgehalt von 8,1 und 15,1 % Kali garantiert wird; bei 10 wird ein Gehalt von 9—12 % Kali garantiert und zwar wird dieses auf Wunsch entweder mit hohem oder niederem Kochsalzgehalt geliefert.

In dem sog. konzentrierten Kalidünger (12) war früher meist ein höherer Gehalt an Magnesiumsulfat und die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, welche darin einen Minimalgehalt von 25 % Kali garantieren, geben denselben auch noch jetzt als zu gleichen Teilen aus Kaliumsulfat und Chlorkalium bestehend an. Unter 13 folgt dann das Muster eines 50grädigen Chlorkaliums, früher zuweilen auch dreifach konzentriertes Kalisalz genannt; bei dem noch höhergrädigen Chlorkalium geht mit der Zunahme an Chlorkalium eine Abnahme des Chlornatriums Hand in Hand. Bei dem als Fertilizer bezeichneten hochgrädigen Chlorkalium der konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln ist der Kochsalzgehalt meist gering, wird dagegen durch einen zwischen 5 und 12 % schwankenden Gehalt an Kieserit vertreten. In der gereinigten schwefelsauren Kalimagnesia (14) wird ein

zwischen 48 und 52 % liegender Gehalt an Kaliumsulfat, entsprechend 25,96 bis 28,12 % Kali, garantiert, als Maximalchlorgehalt wird meist 2 %, entsprechend 3,3 % Kochsalz angegeben, doch beträgt derselbe oft nur 1 %, kommt hier und aber auch auf 3 % hinauf. Das schwefels. Kali mit 70 % Reingehalt (15) wurde früher als Zwischenprodukt der Schönitfabrikation von den Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall gewonnen; gegenwärtig verarbeiten sie dasselbe wohl auf reines Kaliumsulfat."

Stickstoffdünger. Der Stickstoff wird von den Pflanzen hauptsächlich in Form von Salpetersäure aufgenommen (s. pag. 563); es kommen deshalb als Stickstoffdünger zunächst salpetersaure Salze in Betracht. Aber auch das Ammoniak der Ammonsalze und der Stickstoff der organischen Verbindungen geht im Boden in Salpetersäure über und wird von der Pflanze assimiliert; deshalb sind auch Ammonsalze und stickstoffhaltige organische Verbindungen zur Verwendung geeignet.

Von Nitraten kommt bis jetzt allein der bereits ausführlich besprochene Chilesalpeter, das Natriumnitrat, in genügender Menge und zu entsprechenden Preisen in den Handel und wird auch allein in Europa als Nitratdünger angewendet. Ob der neuerdings in Südafrika in „unerschöpflicher" Menge gefundene Kalisalpeter hier eine Rolle spielen wird, bleibt abzuwarten.

Von Ammoniaksalzen ist es das technische Ammoniumsulfat, aus den Gaswässern hergestellt, das als Düngemittel benutzt wird; seine Gewinnung soll in einem der nächsten Kapitel besprochen werden.

Bei den organischen Stoffen haben wir zu unterscheiden zwischen solchen, die nur Stickstoff in beträchtlicher Menge, und denen, die gleichzeitig auch Phosphate enthalten. Zu den eigentlichen Stickstoffdüngern gehören: Blutmehl, durch Gerinnenlassen des Blutes, auch durch Vermischen des Blutes mit Kalk hergestellt, mit 14—15 % N; Fleischmehl, durch Trocknen und Zermahlen von Fleischabfällen erhalten mit ähnlichem Stickstoffgehalt; Ledermehl, dargestellt durch vorsichtiges Rösten der Lederabfälle und Zerkleinern mittelst eines Reisswolfs, mit einem Gehalt von 9—10 % (aber auch nur 4—5 %) N. Auch Wollabfälle finden Verwendung, dann gehören hieher die menschlichen Exkremente und die aus denselben unter Zusatz von Kalk, Gips, Torf etc. hergestellten trocknen Poudretten (vgl. auch pag. 94). — Von stickstoffhaltigen, phosphatreichen Düngern wäre zunächst der früher besprochene Peruguano zu erwähnen (s. pag. 566), der aber jetzt selten geworden, dann der Fischguano, aus Fischereiabfällen

hergestellt, mit 8—9 % N und 13—14 % P^2O^5; dann gehört hieher das ausführlicher zu besprechende Knochenmehl. Auch die Gemische von Superphosphat mit Ammonsulfat oder Chilesalpeter sind hieher zu rechnen.

Knochenmehl. Die tierischen Knochen bestehen aus einer harten, wenig elastischen, von einem Systeme feiner und feinster Kanälchen durchsetzten Masse, die aus ca. 30 % organischer und 70 % anorganischer Substanz besteht. Die durch die Kanälchen bedingte poröse Struktur bleibt dem Knochen stets erhalten, sowohl wenn man die organische Substanz durch Glühen an der Luft (Brennen), als wenn man die anorganischen Teile durch Behandeln mit Salzsäure entfernt. Die organische Substanz besteht zum überwiegenden Teile aus dem später bei „Leim" zu besprechenden, den Proteinstoffen nahestehenden leimgebenden Gewebe; die anorganische Substanz (Knochenerde), zum grössten Teile aus phosphorsaurem Kalk ($Ca^3P^2O^8$) mit etwas phosphors. Magnesia, kohlens. Kalk und Fluorcalcium; ausserdem enthalten die Knochen wechselnde Mengen von Fett. Der Fettgehalt beträgt im Durchschnitt 10 %, der Stickstoffgehalt 4—5 %.

Die Knochen zersetzen sich im Boden und es geht allmählich auch die Phosphorsäure in Lösung; rascher erfolgt dies aber nur bei gehörig zerkleinerten Knochen. Es ist deshalb möglichst feine Pulverung erforderlich. Die ursprünglich zähen Knochen werden mit gespanntem Wasserdampf behandelt und dann in Pulver, das gedämpfte Knochenmehl, übergeführt. Die Knochen werden zunächst, besonders wenn man auf die Fettgewinnung verzichtet, grob gebrochen, was auf Brechmaschinen mit gehöckerten Walzen oder Schlagmessern erfolgt. Das Dämpfen erfolgt in stehenden oder liegenden Cylindern; dass bei dem Dämpfen oder vorher durch Extraktion mit Benzin etc. das in dem Marke enthaltene Fett gewonnen werden kann, soll später gezeigt werden. Beim Dämpfen ist darauf zu achten, dass nicht zuviel leimgebendes Gewebe als Leim gelöst wird; dadurch würde der Stickstoffgehalt vermindert, also der Wert des Knochenmehls herabgedrückt werden. Die gedämpften oder entfetteten und dann auf Darren getrockneten Knochen werden entweder direkt zu Mehl vermahlen oder rationeller in Schrot verwandelt. Das Schrot bildet das Rohmaterial für die Gewinnung von Knochenkohle, das feinere Pulver dagegen liefert das Knochenmehl. Das Schroten oder Körnen der Knochen erfolgt durch Stampfwerke oder auf Mühlen mit weit gestellten Mühlsteinen, das Mahlen in Mühlen, Kollermühlen oder Kugelmühlen. Das Knochenmehl enthält

Organische Substanz	30 —34 %
darin Stickstoff	2,5— 4 „
Asche	60 —66 „
darin Phosphorsäure	20 —24 „

Das Knochenmehl wird auch durch Aufschliessen in Superphosphat verwandelt. Dass die Knochenkohle auf Superphosphat verarbeitet wird, ist erwähnt, auch die Verwendung von Knochenasche zu gleichem Zwecke. Extrahiert man die Knochen (nach dem Entfetten in der Regel) mit Salzsäure und fällt die erhaltene Phosphatlösung mit Kalk, so wird ein fein verteiltes Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat erhalten, das unter der Bezeichnung „präzipitiertes Calciumphosphat“ als Düngemittel in den Handel gebracht wird.

KNOCHENKOHLE; PHOSPHOR; ZÜNDHÖLZER.

Knochenkohle. Wie wir gesehen haben (pag. 576), bestehen die tierischen Knochen aus phosphorsaurem Kalk und leimgebender Substanz. Werden sie bei Luftzutritt erhitzt (gebrannt), so entsteht die Knochenasche; glüht man sie bei Luftabschluss, unterwirft sie also Prozessen der trocknen Destillation, so entsteht die hier zu besprechende Knochenkohle. Die Knochenkohle, auch Beinschwarz oder Spodium genannt, verdankt ihre Verwendung hauptsächlich ihrer Fähigkeit, viele in Wasser gelöste Stoffe zurückzuhalten und ihrer Lösung zu entziehen. Technisch findet sie ihre ausgedehnteste Anwendung in der Zuckerfabrikation. Diente sie dort früher in der Rohzuckerarbeit zur Reinigung und Entfärbung der Säfte, so hat zwar diese Verwendung infolge der hiefür jetzt eingeführten Benutzung der schwefligen Säure ganz bedeutend nachgelassen; in der Zuckerraffination wird sie immer noch ausschliesslich benutzt. Auch sonst wird die Knochenkohle als Entfärbungsmittel verwendet, z. B. bei der Darstellung chemischer Präparate, in der Glycerinfabrikation u. s. f.; dann dient sie auch zur Erzeugung von Stiefelwichse.

Wird die organische Substanz der Knochen durch Verbrennen völlig beseitigt oder wird umgekehrt die anorganische Substanz derselben durch Behandeln mit Salzsäure entfernt, bleibt doch, wie erwähnt, die poröse Beschaffenheit der Knochen erhalten. Auch bei trockner Destillation behalten die Knochen ihre Form und poröse Struktur bei und es bleibt das Gerüste von phosphorsaurem Kalk erhalten, aber die dieses Gerüste durchziehenden Kanäle und Kanälchen sind mit der feinverteilten Kohle ausgekleidet, die bei der trocknen Destillation aus der leimgebenden Substanz abgeschieden wird. Nebenbei entstehen bei der Zerstörung der

organischen, stickstoffhaltigen Substanz Ammoncarbonat und das sog. Tieröl (Knochenteer, *Dippel's* Oel), ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe und stickstoffhaltiger organischer Verbindungen: Pyrrol, C^4H^5N, Pyridin, C^5H^5N, und Methylderivate desselben: Picolin, C^6H^7N, Lutidin, C^7H^9N, Collidin, $C^8H^{11}N$ u. s. w. Früher wurde die trockne Destillation der Knochen behufs Ammoniakgewinnung betrieben, jetzt wird sie nur noch der Gewinnung von Knochenkohle halber durchgeführt. (Das *Dippel'sche* Oel dient zur Gewinnung von Pyridin und Pyrrol, bezw. Tetrajodpyrrol, C^4HJ^4N, das unter dem Namen Jodol an Stelle von Jodoform als Antiseptikum Anwendung findet.)

Die Wirksamkeit der Knochenkohle, ihre Absorptionsfähigkeit, beruht auf Oberflächenwirkung; die wirksame Oberfläche ist natürlich bei der so unendlich porösen Knochenkohle eine sehr grosse. Auch Gase werden von der Kohle analog zurückgehalten, z. B. Kohlensäure, und auf der Anwesenheit von Kohlensäure beruht dann die entkalkende Kraft der Knochenkohle, die bei ihrer Verwendung in der Zuckerindustrie gleichfalls von Wichtigkeit ist. Die entfärbenden Eigenschaften von vegetabilischer Kohle waren schon Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt; dass Knochenkohle viel energischer wirke, zeigte 1811 *Figuier*. Sie fand dann, anfangs als Pulver, beim Raffinieren des Zuckers Anwendung; allgemeinere Benutzung derselben bahnte *Dumont* (1828) an, der zuerst gekörnte Knochenkohle verwandte und die Wiederbelebung derselben lehrte.

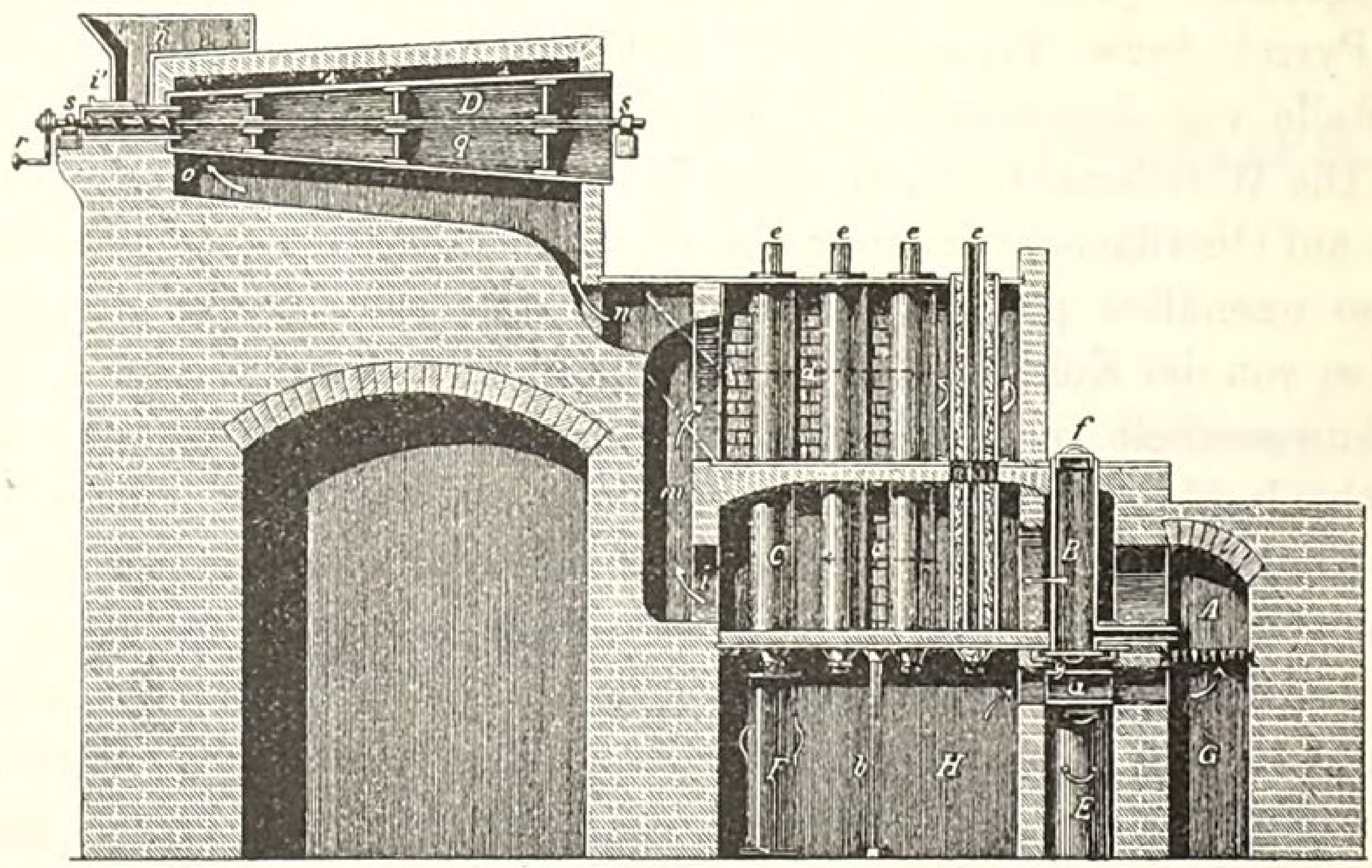
Gute Knochenkohle soll tiefschwarz und von matt sammtartigen Bruche sein; die frische Bruchfläche soll beim Saugen an der Zunge haften. Rötliche oder bräunliche Kohle ist unvollständig verkohlt; bei grauer Kohle ist der Kohlenstoff zu weit verbrannt. Das Entfärbungsvermögen wird durch Probeentfärbungen von Karamellösungen ermittelt, wobei die zu prüfende Knochenkohle mit einer solchen von anerkannt guter Wirkungsfähigkeit verglichen wird.

Darstellung der Knochenkohle. Die Darstellung der Knochenkohle erfolgt unter Verwendung zerschlagener oder besser gekörnter Knochen (s. pag. 576) entweder in intermittierendem Betriebe durch Glühen in eisernen Töpfen, die in einem Flammofen bis zur Verkohlung der Knochen erhitzt werden und dann bis zur Erkaltung der Knochenkohle im Ofen verbleiben, oder mit kontinuierlichem Betriebe durch Eintragen der Knochen in glühende, oft mit Kondensationsvorrichtungen für die Destillate versehene eiserne Cylinder oder Retorten, aus denen man sie nach der Verkohlung in luftdicht schliessende Behälter auszieht, während sofort frische Knochen nachgefüllt werden.

Einen sog. Hohenheimer Ofen, der gleichzeitig zum Glühen

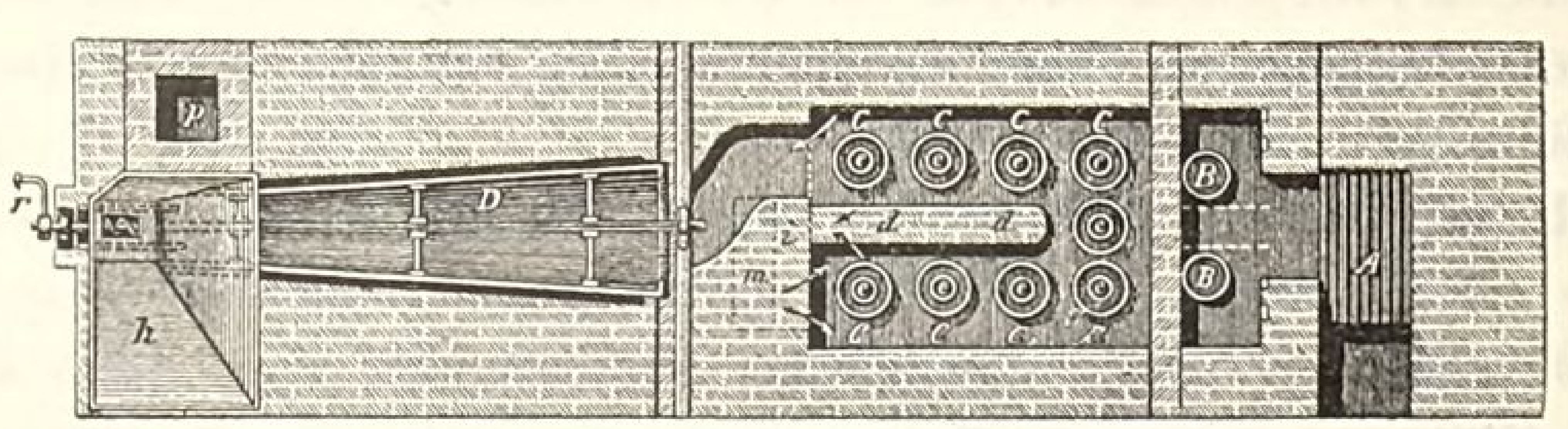
frischer Knochen und zur Wiederbelebung der erschöpften Knochenkohle dient, zeigen Fig. 111 und 112 *(Muspratt)*. Die beiden unmittelbar vor der Feuerung A mit Aschenfall G stehenden Retorten B dienen zum Brennen von frischen Knochen. Sie werden durch die oberen Öffnungen f gefüllt und mit Deckeln verschlossen. Bei Entleerung werden die Schieber g seitwärts gezogen, worauf die glühenden Kohlen in die Cylinder E fallen;

Fig. 111.



hier bleiben sie bis zum Erkalten. Die Feuerung wird mit erhitzter Luft gespeist; der Aschenfall ist durch Thüren dicht verschlossen und die aus den Kühlräumen kommende heisse Luft wird durch Rohr a unter den

Fig. 112.



Rost geleitet. Die neun Cylinder C dienen als Wiederbeleber und sind in einem auf halber Höhe in zwei Etagen geteilten Raume aufgestellt. Die Cylinder sind aus zwei Stücken zusammengesetzt, von denen das untere Rohr zum Durchglühen, das obere zum Vorwärmen bestimmt ist. Unten stehen sie auf einer Gusseisenplatte mit entsprechenden Oeffnungen für den trichterförmigen Teil der Röhren, die hier durch Schieber verschlossen sind. In jedem Cylinder steckt ein engeres Rohr e, um den inneren Raum

auszufüllen und das vollständige Durchglühen der Kohle zu erleichtern; ausserdem gestattet das Rohr e ein leichtes Beobachten der glühenden Kohle. Zum Aufnehmen der geglühten Kohle dienen die Cylinder F. Die Säule b dient zur Unterstützung der unteren Platte; der Pfeiler c giebt dem flachen Gewölbe Halt und die Zwischenwand d leitet die Hitze in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung. Durch den Zug m gelangt die Feuerluft vom unteren in den oberen Teil des Ofens und wird von dort durch n unter die als Darre dienende Trockentrommel D geleitet, bevor sie durch o in den Kamin p entweicht. Die Trommel D ist auf der Welle q durch Arme befestigt und durch die Kurbel r in den Pfannenlagern s s drehbar. Das Füllen der Trommel geschieht durch einen Schneckengang, welcher sich in einem festliegenden Rohrstücke bewegt. Der Schieber i lässt die Oeffnung unter dem Trichter h beliebig verschliessen und die Menge der zuzuleitenden Kohle bestimmen. Die Kohle fällt aus dem weiteren Teile der Trommel auf die obere Ofenplatte, von hier in die Cylinder. Der Ofen wird am besten mit Torf geheizt; da die Destillationsgase aus den Knochenbrenncylindern einen erheblichen Teil der Hitze liefern, so reichen 50 kg Torf aus, um 250 kg Kohle zu glühen. Es kann jede Stunde die Kohle gezogen werden und jeder Cylinder täglich 500 kg wiederbelebte Kohle liefern.

Ist die Knochenkohle aus ganzen Knochen hergestellt worden, so folgt auf das Brennen das Zerkleinern (Körnen) z. B. auf Kollergängen; dann wird das geringwertige „Schwarzmehl“ durch Sieben entfernt und werden dabei auch die Stückchen nach Korngrösse gesondert. Jetzt arbeitet man, wie gesagt, meist mit gekörnten Knochen, wodurch das unvorteilhafte nachträgliche Zerkleinern in Wegfall kommt.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Die Anwendung der Knochenkohle soll bei der Zuckerfabrikation besprochen werden; hier sei nur der Wiederbelebung der erschöpften Knochenkohle gedacht. Bei Verwendung in der Zuckerbereitung nimmt die Knochenkohle organische und anorganische Stoffe auf und wird mit der Zeit unwirksam („erschöpft“). Die organischen Stoffe sind: Farbstoffe, Schleim, Eiweiss, Zucker u. s. w.; von anorganischen Stoffen sind neben verschiedenen sonstigen Salzen (Phosphaten etc.) besonders kohlensaurer Kalk und Gips zu erwähnen. Bei jeder Wiederbelebung soll nun organische Substanz und kohlens. Kalk entfernt werden; der Gips wird nur von Zeit zu Zeit beseitigt.

Die Kohle wird, zur Entfernung des aufgenommenen Calciumcarbonats und sonstiger in Säuren löslicher Salze, mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt; es soll dabei der in der Kohle ursprünglich vorhandene phosphorsaure Kalk, der sog. Konstitutionskalk, nicht

angegriffen werden, da dieser der Kohle die nötige Festigkeit verleiht. Dann wird die Kohle einer nassen oder trocknen, auch halbnassen Gährung (bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser) unterworfen, um Zersetzung und Löslichwerden der organischen Stoffe herbeizuführen, und in Waschtrommeln gewaschen. Soll der Gips entfernt werden, so wird die Kohle mit Sodalösung behandelt, die den Gips in kohlens. Kalk überführt und so (nach Entfernung des gebildeten Natriumsulfates) in Salzsäure löslich macht. Die gereinigte Knochenkohle wird dann getrocknet und geglüht, wie oben beschrieben. (Die beim Sieben der regenerierten Kohle abfallende Staubkohle, ebenso die schliesslich nach öfterer Wiederbelebung gänzlich unwirksam gewordene Knochenkohle geht, wie erwähnt, in die Superphosphatfabriken.)

Phosphor, Allgemeines. Der 1669 von *Brand* aus dem Harne, 1769 von *Gahn* aus den Knochen erhaltene Phosphor wird auch heute noch fast ausschliesslich aus Knochen, bezw. Knochenasche hergestellt; ihn daraus vorteilhaft zu gewinnen, lehrte zuerst *Scheele* 1771.

Phosphor kommt in der Natur in der Form von Phosphaten vor; der phosphorsaure Kalk der Knochen bildet das Ausgangsmaterial für seine Gewinnung. Neuerer Zeit hat man auch die natürlichen Phosphorite zur Fabrikation beizuziehen begonnen. Seine Verwendung findet der Phosphor besonders in der Zündholzfabrikation als gewöhnlicher und amorpher Phosphor, wie ausführlich besprochen werden soll, dann zur Gewinnung von Phosphorsäure, ferner in der Teerfarbenfabrikation und bei der Darstellung von Phosphorbronzen. Die Phosphorproduktion betrug 1880 in

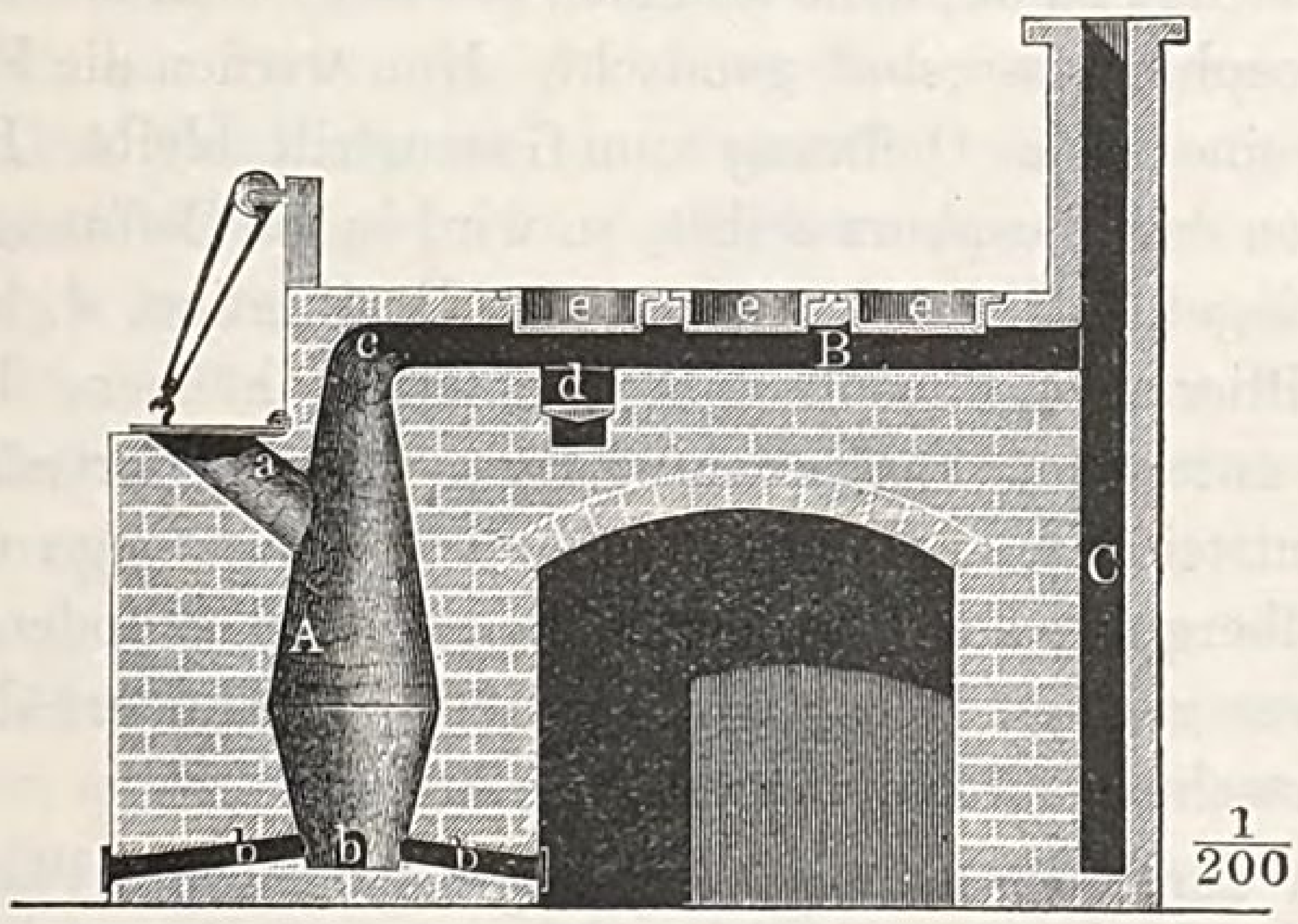
England (*Albright & Wilson* in Oldbury bei Birmingham) . 1750 t
Frankreich (*Coignet frères* in Lyon) 1500 t;

ausserdem werden jetzt in einigen kleineren Fabriken geringe Mengen hergestellt. Deutschland hat keine Phosphorfabrik.

Gewinnung des Phosphors. Bei Darstellung des Phosphors aus Knochen handelt es sich zunächst darum, die organische Substanz der Knochen durch das Brennen (Erhitzen bei Luftzutritt) zu zerstören und so gebrannte Knochen (Knochenasche) herzustellen. Dieses Brennen der Knochen erfolgt in Oefen, die den Kalköfen ähnlich konstruiert sind. Da hiebei in Folge nicht zu vermeidender teilweiser trockner Destillation übelriechende Produkte entstehen, ist dafür zu sorgen, dass die aus dem Ofen entweichenden Gase möglichst verbrannt werden. Einen hiefür von *Fleck* konstruierten Ofen giebt Fig. 113 *(Muspratt)* in Abbildung. Der Schacht A dient zur Aufnahme der zu

brennenden Knochen. Sind durch die Oeffnung a die Knochen eingefüllt und ist diese Oeffnung durch die Klappe wieder geschlossen, so wird durch die an der Sohle des Ofens seitlich angebrachten Oeffnungen b b b ein Holzrost gelegt und dieser entzündet. Dabei entzünden sich auch die Knochen und die sich entwickelnden Dämpfe und Gase gehen, um vollständig zu verbrennen, durch den Fuchs c in ein auf dem Roste d brennendes Feuer, das zugleich die Verdampfung der in den Pfannen e e e enthaltenen Flüssigkeit veranlasst und durch den Zug B mit dem Schornstein in Verbindung steht. Die Oeffnungen b dienen zugleich zum Ziehen der weissgebrannten Knochen und auch zur Luftzufuhr; sie sind behufs Regulierung des Luftzutrittes mit eisernen Schiebern versehen. Die gebrannten Knochen (etwa 55 % der ursprünglichen Knochen) werden zerkleinert durch Walzen oder Pochwerke (etwa zu Körnern von Linsengrösse). Das Knochenmehl wird in hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen

Fig. 113.



Bottichen mittelst Schwefelsäure (Kammersäure von 1,55 sp. G.) unter Erhitzen mit direktem Dampf zersetzt, wobei nach

$$Ca^3P^2O^8 + 2SO^4H^2 = CaH^4P^2O^8 + 2CaSO^4$$

neben Gips Monocalciumphosphat entsteht. Nach mehrstündigem Rühren wird in Filterkästen der Gipsschlamm nach dem Absetzen von der Phosphatlösung getrennt. Diese Lösung wird in Bleipfannen (z. B. über den Knochenbrennöfen) eingedampft bis zum sp. G. 1,41; hiebei scheidet sich nochmals Gips ab, der getrennt wird. Die konzentrierte Lösung wird dann mit etwa 25 % Holzkohle- oder Kokspulver gemischt und über freiem Feuer zur Trockne gebracht; es hinterbleibt ein Gemenge von Monocalciumphosphat und Kohle mit etwa 5 % Wasser.

Nun folgt die Destillation behufs Gewinnung von Phosphor.

Hiebei entsteht zunächst aus dem Monocalciumorthophosphat Calciummetaphosphat:

$$CaH^4P^2O^8 = Ca(PO^3)^2 + 2H^2O,$$

dann beim weiteren Erhitzen auf Weissglut durch Reduktion des Metaphosphates Phosphor, wobei nach

$$3Ca(PO^3)^2 + 10C = Ca^3P^2O^8 + 4P + 10CO$$

$^2/_3$ des in der Masse vorhandenen Phosphors aus solcher erhalten werden, während $^1/_3$ als Tricalciumorthophosphat im Rückstande bleibt. Die Destillation erfolgt in kleinen thönernen Retorten, die in einen Galeerenofen (vgl. pag. 421) eingesetzt sind; der Phosphor wird in thönernen Vorlagen kondensiert. Letztere sind mit den Retorten durch Röhren verbunden, die mit Thon gedichtet werden; sie enthalten Wasser. Jede Retorte wird mit 10—15 kg der Masse beschickt; eine Destillation dauert ca. 36 Stunden. Zuerst entweicht Wasser, auch Kohlenoxyd, Wasserstoff und schweflige Säure; dann kommen selbstentzündliche Gase, Kohlenoxyd mit Phosphorwasserstoff gemischt. Nun werden die Fugen lutiert, so dass nur eine kleine Oeffnung zum Gasaustritt bleibt. Beginnt dann die Destillation des Phosphors selbst, so wird in die Oeffnung ein kleiner Blechlöffel eingeführt, um den Gang der Destillation, d. h. die Menge des überdestillierenden Phosphors beobachten zu können. Der Phosphor sammelt sich unter dem Wasser der Vorlage, während fortwährend brennbare Gase entweichen. Allmählich nimmt die Gasmenge und auch die Menge des übergehenden Phosphors ab; nach 36 Stunden etwa gehen nur noch ganz geringe Phosphormengen über. Man erhält ca. 15,4 % der Knochenasche als Rohphosphor.

Ehe wir zur Besprechung der Reinigung des rohen Phosphors übergehen, sei bemerkt, dass eine ganze Reihe von Vorschlägen zu lohnenderer Ueberführung von Phosphaten in Phosphor gemacht worden sind. Hier sei, da die meisten dieser Vorschläge nicht in die Praxis übergegangen, nur zunächst erwähnt, dass *Townsend* aus Mineralphosphaten Phosphor darstellt durch Erhitzen derselben mit Kohle und Flussmitteln auf ca. 1600°, dann aber der elektrischen Gewinnung des Phosphors von *Readman* und *Parker* gedacht. *Readman* empfahl zuerst, nach *Wöhler*'s Vorschlag Phosphate mit Sand und Kohle in Retorten auf sehr hohe Temperaturen zu erhitzen und so Phosphor zu gewinnen. Es entsteht dabei durch Einwirkung der Kieselsäure auf das Calciumphosphat kieselsaurer Kalk und Phosphorsäure, die dann durch die Kohle reduziert wird. Während früher die Versuche an der Höhe der erforderten Temperatur scheiterten, erhitzen nun *Readman* und *Parker* das Gemenge

von Kohle, Sand und Calciumphosphat (auch Rhodondophosphat, $Al^2P^2O^8$) in einem nach dem Prinzipe des *Cowles*ofens (vgl. pag. 263) konstruierten elektrischen Schmelzofen. Nachdem die Beschickung, deren Bestandteile aufs Innigste gemischt sein müssen, in den Schmelzraum eingeführt ist, wird der Strom durch Stücke von Gaskohle geschickt, welche ebenfalls innerhalb des Schmelzraumes in einfacher Weise angeordnet sind. Die aus dem Ofen kommenden Phosphordämpfe werden in bekannter Weise kondensiert. Der Ofen soll in der neuen Phosphorfabrik zu Wednessfield in England in Betrieb sein.

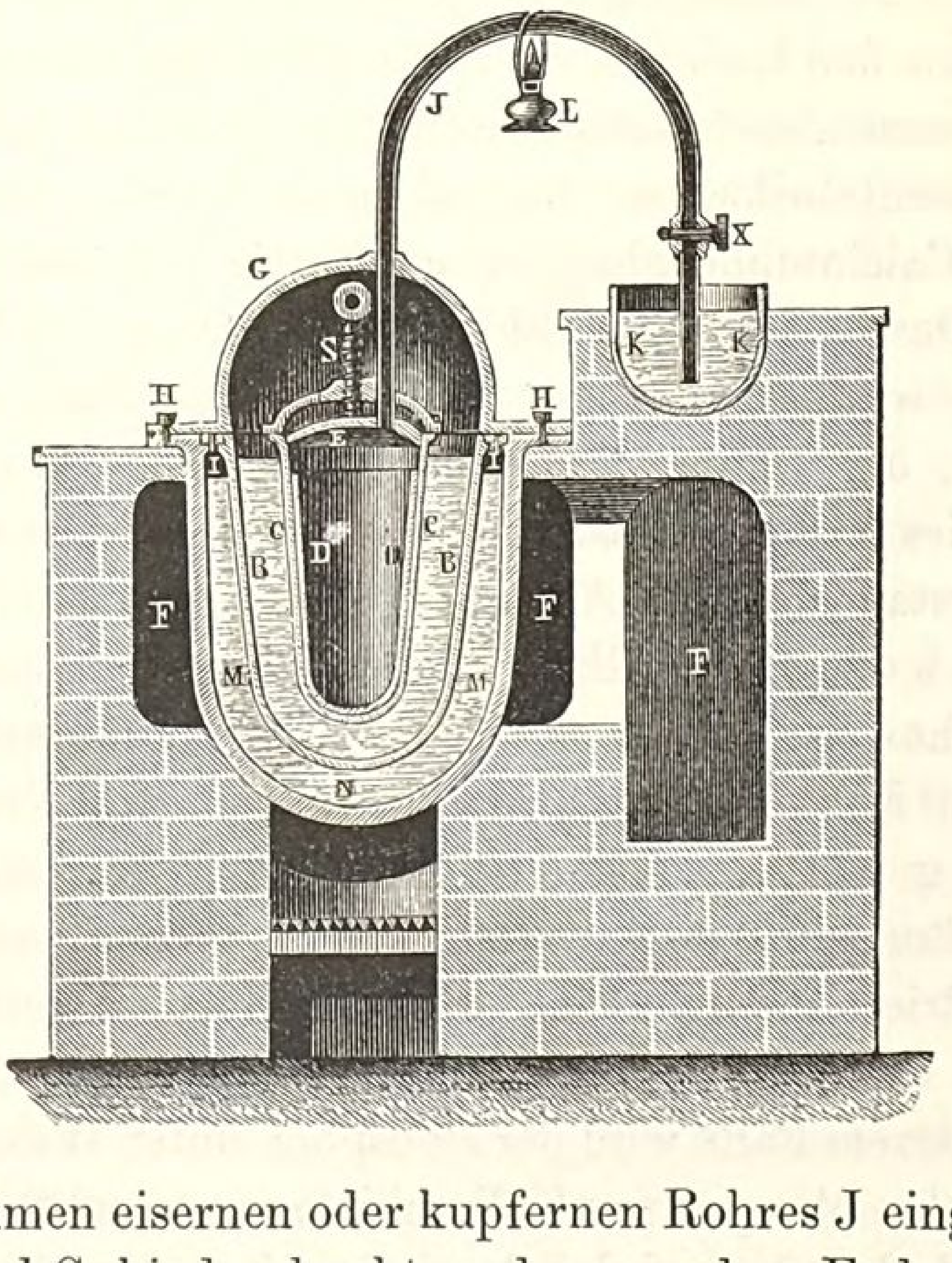
Fleck hat ein Verfahren zur Phosphordarstellung vorgeschlagen, nach dem zunächst aus den Knochen durch Salzsäure das Calciumphosphat gelöst wird. Die zurückbleibenden von Calciumphosphat befreiten Knochen gehen in die Leimfabrikation; die salzsaure Lösung liefert beim Verdampfen saures Calciumphosphat, das mit Kohle (wie oben) reduziert wird. Das bei dieser Destillation hinterbleibende Gemenge von Tricalciumphosphat und Kohle wird eingeäschert und die Asche dann wieder mit Salzsäure behandelt, um daraus saures Calciumphosphat zu neuer Reduktion zu erhalten. Dies Verfahren ist bis jetzt an der Schwierigkeit der Beschaffung widerstandsfähiger Abdampfgefässe gescheitert.

Der Rohphosphor enthält ausser seinem Hauptbestandteil, dem gewöhnlichen Phosphor, etwas amorphen Phosphor, dann Verbindungen des Phosphors mit Kohlenstoff und Silicium und sonstige Verunreinigungen. Zur Reinigung wurde er früher unter Wasser geschmolzen und unter Wasser durch sämischgares Leder oder durch poröse Chamotteplatten gepresst. Jetzt filtriert man ihn über grob gepulverte Knochenkohle. Auch Destillation aus eisernen Retorten, sowie chemische Reinigung wird ausgeführt. In letzterem Falle wird der Phosphor unter Wasser geschmolzen und mit geeigneten Mengen von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt; der Rohphosphor wird dadurch in reinen, farblosen, durchscheinenden Phosphor verwandelt. Der gereinigte Phosphor wird gewöhnlich durch Ansaugen in Glasröhren und Eintauchen dieser in kaltes Wasser in Stangen geformt; *Seubert* hat zu gefahrloserer Darstellung der Stangen einen mechanisch wirkenden Apparat vorgeschlagen, bei dem der Phosphor aus einem kupfernen Kessel durch Glasröhren hindurch in kaltes Wasser gepresst wird.

Darstellung des amorphen Phosphors. Zur Ueberführung des leicht entzündlichen und stark giftigen gewöhnlichen Phosphors in den viel ungefährlicheren roten oder amorphen Phosphor wird er, wie *Kopp* (1844) und *von Schrötter* (1848) lehrten, bei Luftabschluss längere Zeit auf etwa 250° erhitzt. Hiezu dient im Grossbetriebe der von *Albright*

konstruierte Apparat (Fig. 114; *Muspratt*). In dem Feuerraum FF hängt ein eiserner Kessel, in diesem ein zweiter eiserner Kessel MM. Der Raum II zwischen beiden Kesseln ist mit einer Legierung N von gleichen Teilen Zinn und Blei ausgefüllt. Der Kessel MM hat einen gusseisernen Deckel G, der mit Schrauben HH an den Rand desselben befestigt ist. C ist ein beweglicher eiserner, im Sandbade B stehender Kessel mit einem Behälter DD von Glas oder Porzellan, der zur Aufnahme des Phosphors dient. Im Deckel E des Kessels C ist das eine

Fig. 114.



Ende eines krummen eisernen oder kupfernen Rohres J eingesetzt, welches durch den Deckel G hindurchgeht und am andern Ende in Wasser oder Quecksilber eintaucht, das sich im Gefäss KK befindet. Es ist mit einem Hahn x versehen, um den Eintritt des Inhalts von KK oder der Luft in den Kessel C zu verhindern, wenn die Operation beendet ist und der Apparat abkühlt. Unter dem Rohre J hängt eine Spirituslampe L, um bei etwaiger Verstopfung mit Phosphor erwärmen zu können. Der Deckel E des Kessels C wird durch eine Schraubenspindel S niedergedrückt und festgehalten. Das Ende dieser Spindel drückt auf eine Stahlscheibe in einer Vertiefung des Deckels, die als Feder wirkt und so dem Deckel etwas Spielraum bei plötzlicher Drucksteigerung im Kessel gestattet.

Man bringt beim Betriebe trocknen Phosphor in Stücken in den Kessel DD, legt die Deckel auf und heizt den äusseren Kessel, um Luft und

in dem innern Kessel erzeugte Gase auszutreiben, welche durch das Rohr J und durch das Wasser oder Quecksilber in KK entweichen. Es ist nötig, das Quecksilber in KK mit Wasser zu bedecken, um etwa überdestillierenden Phosphor unter Wasser zu halten. Allmählich wird die Hitze verstärkt, bis aus dem Ende von J Gase treten, die sich an der Luft entzünden; dann steigert man die Wärme des Metallbades auf 260° und erhält den Phosphor etwa 10 Tage lang auf dieser Temperatur. Nach Beendigung der Umwandlung wird der Hahn x des Rohres J geschlossen, damit während der Abkühlung keine Luft in den Apparat eindringen kann. Der Phosphor wird nach dem Erkalten herausgenommen und unter Wasser zerrieben. — *Coignet* verwendet zur Darstellung eiserne Kessel, die in einem Kohlenfeuer stehen.

Der so erhaltene amorphe Phosphor ist durch gewöhnlichen Phosphor (und etwas phosphorige Säure) verunreinigt; zur Reinigung wird er mit Natronlauge gekocht, die den gewöhnlichen Phosphor unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von unterphosphorigsaurem Natrium löst:

$$3NaOH + 4P + 3H^2O = 3PO^2H^2Na + PH^3.$$

Zündholzindustrie; Allgemeines. Indem wir nun zur Besprechung der Zündholzfabrikation übergehen, in der die Hauptmasse des Phosphors, wie angegeben, Verwendung findet, sei zunächst kurz der Geschichte der Zündmittel gedacht. Es waren bis Anfang dieses Jahrhunderts in den civilisierten Ländern „Stein, Stahl und Schwamm“ die einzigen Zündmittel, denen sich 1823 die bekannte untransportable *Döbereiner*'sche Zündmaschine gesellte.

1812 etwa kamen die *Chancel*'schen Tunkfeuerzeuge auf, Schwefelhölzchen, deren Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat überzogen war; beim Benetzen mit Schwefelsäure verpuffte die Mischung, entzündete den Schwefel und so das Hölzchen. In England verwendete man um 1830 die sog. Prometheans, ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker in Papierröllchen, die gleichzeitig ein kleines Glasröhrchen mit Schwefelsäure enthielten; das Röhrchen wurde durch Druck zwischen festen Körpern zertrümmert und so die Entzündung bewirkt.

Die ersten Reibzündhölzer waren die *Congreve*'schen Streichhölzer, welche 1832 als Handelsartikel auftraten und als deren Erfinder *Trevany* und *Romer* in Wien angesehen werden; sie hatten Zündmassen aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon, die durch blosse Reibung auf Sand- oder Glaspapier, zwischen denen man die Hölzchen durchzog, entzündet werden konnten. Allein schon in demselben Jahre und noch entschiedener 1833—35 tauchten in mehreren Ländern die ersten Phos-

phorzündhölzchen auf. Phosphor war schon früher (ums Jahr 1820) benutzt worden: man entnahm damals aus einer verkorkten Glasröhre mittelst eines dünnen Spahnes etwas Schwefelphosphor; beim Herausnehmen entzündete sich dieser an der Luft und teilte dem Spahn die Flamme mit. Die eigentlichen Phosphorzündhölzchen jedoch wurden anfangs der 30er Jahren in Oesterreich durch *Siegl*, *Romer*, *Preshel*, in Deutschland durch *Kammerer*, *Moldenhauer*, *Anton*, in England durch *Walker* und in Frankreich durch Mad. *Merkel* eingeführt. Die Zündmassen bestanden aus Phosphor, Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Gummi; letzterer wurde auf *Böttger*'s Anregung durch Leim ersetzt. Da die Masse gefährlich war, suchte man das Kaliumchlorat zu ersetzen: *Trevany* verwandte 1835 eine Mischung von Mennige und Braunstein, *Preshel* (1837) Bleisuperoxyd und (seit 1840) das Gemenge von Bleisuperoxyd und Bleinitrat (die sog. oxydierte Mennige). Später wurde der Schwefel der Hölzer, der die Flamme auf das Holz überträgt, z. T. durch Wachs, Stearin und Paraffin ersetzt.

Wegen der Giftigkeit der eigentlichen, mit gewöhnlichem Phosphor hergestellten Phosphorzündhölzer wurde nach Entdeckung des amorphen Phosphors dieser in die Fabrikation eingeführt und es entstanden allmählich die sog. Sicherheitszündhölzer, die nur in der Reibfläche noch Phosphor und zwar amorphen Phosphor enthalten; sie wurden von Schweden aus, wo *Lundström* in Jönköping die Fabrikation einführte, zuerst in grossen Massen und in vorzüglicher Qualität in dem Handel gebracht und führen deshalb meist den Namen schwedische Zündhölzer; ihre segensreiche Erfindung kommt dem Deutschen *Böttger* (1848) zu. Da diese Hölzchen nur an der beigegebenen Reibfläche sich ohne Schwierigkeiten entzünden, versuchte man wieder Zündmassen zu konstruieren, die an jeder beliebigen Reibfläche leicht entzündlich sind, und ging zu Zündmassen mit unterschwefligs. Blei, Rhodankupfer und -blei, amorphem Phosphor in der Zündmasse etc. über; sie konnten bis jetzt indessen die „Schweden" nicht verdrängen.

Die Menge des jetzt in der Zündholzindustrie jährlich verbrauchten Phosphors (einschliesslich des amorphen Ph.) beträgt ca. 1080 t, was wohl erklärlich ist; rechnet man auf den Kopf täglich 7 Stück Zündhölzer, so verbraucht Europa täglich 2 Milliarden, jährlich 730 Milliarden Stück. In einem einzelnen der gewöhnlichen Zündhölzer (mit gewöhnlichem Phosphor) ist durchschnittlich 0,5—1 mg Phosphor enthalten (doch auch mehr oder weniger). Grosse Mengen werden auch verbraucht an Holz, Schwefel, Stearin, Paraffin etc. Für Frankreich liegen, da dort die Zündholzfabrikation Staatsmonopol ist, genauere Angaben vor; die

dortige Compagnie générale des alumettes chimiques verarbeitet in 12 Fabriken jährlich: 45 000 cbm Holz, 1000 t Schwefel, 800 t Stearin, 360 t Phosphor u. s. w., sowie 2500 t Pappe. — Schweden exportiert jährlich ca. 10 000 t Zündhölzer.

Den Ländern, welche, wie Frankreich, Griechenland, Rumänien und Serbien das Zündholzmonopol bereits eingeführt haben, wollen sich in neuerer Zeit auch Italien, Portugal und die Schweiz anschliessen. In letzterem Lande führen hiezu keine finanziellen Beweggründe, sondern die schauderhaften Verwüstungen, welche die Phosphornekrose infolge der dortigen ungenügenden Ueberwachung anrichtet. Die Phosphornekrose (Kiefernekrose) ist in den gut geleiteten Phosphorfabriken fast unbekannt; unter den Arbeitern der Zündholzfabriken, die zum Teil Kleinbetriebe, zum Teil sogar mit Hausindustrie verknüpft sind, ist sie sehr verbreitet. Hier kann nur zunächst gute Ventilation und Anlage geeigneter Abzüge, dann peinlichste Reinlichkeit helfen; am rationellsten wäre gänzliches Verbot der Anwendung gewöhnlichen Phosphors in der Fabrikation.

Fabrikation der Zündhölzer. Die Zündhölzer bestehen aus dem Holzstäbchen und der daran befestigten Zündmasse; zur Uebertragung der Flamme von der Zündmasse auf die Hölzer liegt entweder unter der Zündmasse noch eine Schicht Schwefel oder es sind die Hölzchen mit Paraffin oder Stearin getränkt. Zum Verhüten des Weiterglimmens der ausgelöschten Zündhölzer wird das Holz auch oft mit einer Lösung von Bittersalz oder Alaun getränkt.

Als *Holz* werden benutzt: Weisstanne, Fichte, Pappel etc. Die Hölzer werden durch maschinelle Arbeit (häufig in eigenen Betrieben) in *Stäbchenform* gebracht. Bei der Herstellung der gewöhnlichen Zündhölzer folgt nun die Befestigung des *Schwefels*: Es werden die Hölzer in passende Rahmen mit der Hand oder maschinell eingelegt. Der Schwefel wird in einem flachen Kasten, in dessen Mitte ein ebener Stein liegt, geschmolzen und flüssig gehalten; der Schwefel soll ca. 1 cm hoch über den Stein hinaus reichen. Nun taucht der Arbeiter den Rahmen mit den Hölzchen ein, so dass die Hölzchen auf den Stein zu stehen kommen und schleudert dann nach dem Herausnehmen den überschüssigen Schwefel ab. Die *Zündmasse* wird in ähnlicher Weise befestigt; die Schicht an Zündmasse ist natürlich dünner. (Auch maschinelle Tunkapparate sind im Gebrauch.)

Die *Zündmasse* der gewöhnlichen Hölzer besteht neben Phosphor (als leicht entzündlicher Substanz) meist aus Bleisuperoxyd und Salpeter oder dem durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure erhaltenen Gemenge von Bleisuperoxyd und Bleinitrat (als sauerstoffabgebendem Be-

standteil); hiezu kommt als Bindemittel Leim, Gummi oder Dextrin. (Vorschriften über die Zusammensetzung der Masse hier anzuführen hat keinen Wert, da die bewährten Rezepte immer Fabrikgeheimnis sind.) Es wird das Bindemittel in wenig Wasser gelöst, dieser Sirup auf ca. 50 ^{0} erwärmt, nun der Phosphor und schliesslich in diese Emulsion die übrigen Zusätze sorgfältig eingerührt.

Sind die Hölzchen getunkt, so werden sie in geeigneten Räumen getrocknet. Bei feineren Sorten werden die Köpfchen mit wasserdichten Lacküberzügen (aus gefärbten Harzen) versehen, um den unangenehmen Geruch zu verdecken und die Zündhölzer haltbarer zu machen. Das sog. Metallisieren der Zündhölzer geschieht durch Erzeugung von Schwefelblei auf den frisch gummierten Köpfchen mittelst Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

In ähnlicher Weise erfolgt die Fabrikation der Sicherheitshölzer. Die am Köpfchen befindliche Zündmasse besteht aus Schwefelantimon und Kaliumchlorat oder aus Schwefel und Chromaten u. s. f. neben einem Bindemittel; die Hölzchen werden mit Paraffin getränkt. Die Reibfläche, an der sich im Gegensatze zu den gewöhnlichen Zündhölzern, die Sicherheitszündhölzer allein anzünden lassen, ist mit einer Mischung von amorphem Phosphor mit einem rauhen, die Reibung vergrössernden Körper (Glas, Schwefelantimon, Schwefelkies) überzogen. Beim Anstreichen der Zündhölzer wird durch die Reibungswärme eine kleine Menge des amorphen Phosphors in gewöhnlichen verwandelt; dieser kommt mit dem Chlorat (Chromat) in Berührung, verbrennt und bewirkt so die Verpuffung der Zündmasse.

In den Zündmassen der eigentlichen phosphorfreien Zündhölzer, die weder in der Zündmasse, noch in der Reibfläche Phosphor enthalten, finden sich (neben Bindemitteln) leichter verpuffende Gemische, z. B. Kaliumchlorat, Schwefelantimon und oxydierte Mennige oder Rhodanblei, Schwefelantimon, Kaliumchlorat oder Bleihyposulfit, Schwefelantimon und Kaliumchlorat. Sie sind wohl alle sehr feuergefährlich.

Die Reibzündkerzchen enthalten statt des Hölzchens einen dünnen Wachsfaden; diesen erhält man, indem man einen dünnen Baumwollfaden durch eine geschmolzene Mischung von Stearinsäure und Wachs oder Paraffin zieht (vgl. pag. 76).

Litteratur: *Jettel*, Die Zündwarenfabrikation *(Bolley)*.

LEIM.

Allgemeines. Auch für die Leimdarstellung bilden die Knochen neben der tierischen Haut das wichtigste Rohmaterial; in beiden Fällen ist es das stickstoffhaltige leimgebende Gewebe, das beim Kochen mit Wasser Glutin (Leim) liefert, indem der grösste Teil der Intercellularsubstanz, die eigentliche collagene Substanz, sich auflöst. Das Glutin (Gelatine, Knochen- oder Bindegewebeleim) hat die Eigenschaft, in kaltem Wasser aufzuquellen und sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit zu lösen, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Es enthält das Glutin, das den Proteinstoffen nahe steht, etwa 50,0 % C; 7,0 % H; 18,3 % N; 24,0 % O und 0,5 % S. Durch längeres Kochen mit Wasser verliert das Glutin seine Klebkraft und die Fähigkeit, zu gelatinieren. Auch durch konzentr. Essigsäure oder Kochen mit wenig Salpetersäure wird ihm die Eigenschaft zu gelatinieren genommen; es bildet sich der „flüssige Leim“. Durch Gerbsäure wird aus den wässerigen Lösungen gerbsaures Glutin gefällt; auch Aluminium- und Ferrisulfat fällen es, jedoch nur bei Gegenwart von Alkali.

Ein dem Glutin nahestehender Körper ist das sog. Chondrin, der aus den permanenten Knorpeln entstehende Knorpelleim; dieses ist aber, wie *Schmiedeberg* nachgewiesen hat, ein Gemenge von Glutin und gewissen Salzen der Chondroitinschwefelsäure ($C^{28}H^{27}NSO^{17}$, resp. $C^{18}H^{26}NO^{14} . SO^{3}H$) mit leim- und eiweissartigen Stoffen einerseits und mit Alkalien andrerseits. Künstliche Gemenge von Salzen der Chondroitinschwefelsäure mit Glutin geben die Reaktionen des sog. Chondrins. Das Chondrin steht dem Glutin an Klebkraft entschieden nach.

Während die „Leimsiederei“ früher ausschliesslich Kleingewerbe war, tritt sie allmählich in die Reihe der Grossindustrien ein; hier sind die

Vereinigten Staaten von Nordamerika uns vorausgegangen. Die Fabrikation der verschiedenen Leimsorten steht mit anderen Industrien in Verbindung: Die Fabrikation des aus Hautabfällen hergestellten Haut- oder Lederleims steht zur Gerberei in Beziehung und blüht in den Zentren der Lederindustrie (Rhein, Sachsen, Thüringen etc.); die Gewinnung von Knochenleim ist oft mit der Fabrikation von Knochenmehl oder Phosphor verbunden. Vielfach wird in diesen Industrien noch nach althergebrachtem Verfahren gearbeitet; nur langsam finden Neuerungen Eingang.

Leim findet Verwendung als Tischlerleim, zum Leimen feinerer Papiere, zum Appretieren von Geweben u. s. f., dann als Gelatine und in Form von Glycerinleim (s. sp.).

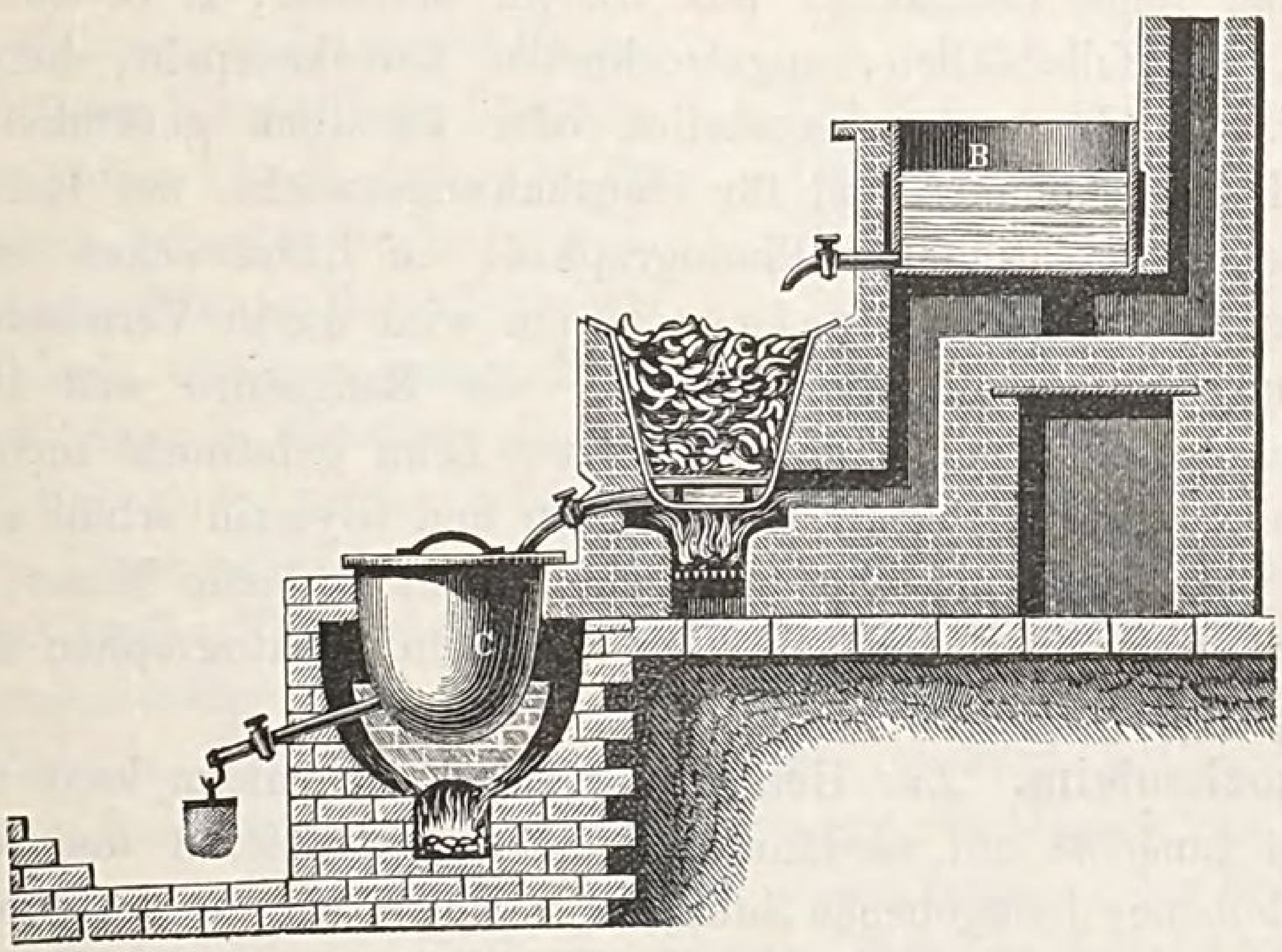
Haut- oder Lederleim. Als Rohmaterial für die Gewinnung des Haut- oder Lederleims dienen Hautabfälle der Schlachthäuser und Gerbereien, enthaarte Kaninchen- und Hasenfelle der Filzfabriken, Ochsen-, Kalbs- und Hammelfüsse etc. Bei den Hautabfällen ist es das Bindegewebe der Lederhaut, des Coriums, das den Leim liefert (vgl. auch Gerberei!).

Um dieses „Leimgut“ von Fett und anhängenden Blut- und Fleischteilen zu befreien, wird es in Gruben, sog. „Kalkäschern“, mit dünner Kalkmilch behandelt; es wird so das Fett verseift, die Blut- und Fleischteile (auch das Coriin der Haut) zum Teil gelöst, zum Teil gelockert. Um dann den überschüssigen Kalk, die Kalkseifen und den anhängenden Schmutz zu entfernen, wird das gekalkte Leimgut in Netzen- oder Weidengeflechten in fliessendes Wasser gehängt oder auch in Waschmaschinen mit Rührwerken gewaschen. Der Kalkschlamm hat gewissen Wert als Düngematerial. (Auch in den Gerbereien werden die Abfälle zuweilen, wenn sie nicht direkt verarbeitet werden können, behufs Konservierung gekalkt.) — Statt des Kalkens findet neuerer Zeit, besonders in Nordamerika, das 1864 von *Gerland* eingeführte Schwefeln des Leimgutes statt. Die schweflige Säure bleicht das Gewebe und lockert das Leimgut stark, so dass es leicht in Leim übergeht.

Das so vorbereitete Leimgut gelangt nun zum Versieden, wobei es in offenen Kesseln über freiem Feuer oder durch Dampfheizung unter Zusatz von wenig Wasser in Leim übergeführt wird. Die Einrichtung zum Kochen über freiem Feuer zeigt Fig. 115 *(Muspratt)*. A ist der Leimkessel, B ein Behälter, in welchem das zum Kochen dienende Wasser durch die aus der Feuerung des Leimkessels entweichende Hitze vorgewärmt wird. Der Kessel C dient zur Aufnahme der fertigen Leimbrühe, welche in demselben bei gelinder Erwärmung längere Zeit stehen bleibt, um suspendierte Unreinigkeiten absitzen zu lassen. Beim

Kochen wird Kessel A mit Leimgut gefüllt und die zur Erzielung einer genügend konzentrierten Lösung erforderliche Menge weichen Wassers zugelassen. Das Leimgut liegt auf einem Siebboden, da es sonst anbrennen würde. Hierauf wird das Wasser anfangs mässig erwärmt, nach und nach aber die Hitze bis zum Sieden gesteigert. Nach einigen Stunden ist das Leimgut gelöst oder wenigstens in eine gallertartige Masse verwandelt, die mit Rührscheiten zerteilt wird und bei fortgesetztem Erhitzen, dem Schmelzen, sich zuletzt auflöst. Die hiebei an der Oberfläche sich sammelnden Substanzen, aus Fett, Kalkseifen, Eiweiss etc. bestehend, werden von Zeit zu Zeit abgeschöpft. Das gelinde Kochen wird

Fig. 115.



so lange unterhalten, bis eine Probe der Lösung nach dem Erkalten feste Konsistenz annimmt; dann wird die siedend heisse Lösung durch das Abflussrohr in das Klärgefäss C abgelassen. (Rationeller ist das in Nordamerika übliche Auskochen mit mehr Wasser bei niedrigerer Temperatur und nachheriges Einkochen der Leimbrühe im Vacuum. Eindampfen bei gewöhnlichem Druck verträgt die Leimlösung nicht.)

Die Leimbrühe wird durch Absetzen geklärt oder durch Leinwandbeutel filtriert. Auch Alaun hat man zur Klärung verwendet, doch verringert dieser, indem er sich teilweise löst, das Klebevermögen des Leimes. Ist die Brühe in den Leimkufen geklärt und etwas abgekühlt, so wird sie in Formen gegossen, wo sie zur Gallerte mit 80—90 % Wasser erstarrt; diese Gallertblöcke werden dann in den Leimschneidemaschinen durch Drähte oder Hobel in Tafeln zerschnitten.

Nun folgt das Trocknen auf Netzen aus Bindfäden, deren Abdruck ja auf den Leimtafeln zu sehen ist. Das Trocknen soll rasch erfolgen, um dem Faulen vorzubeugen, aber nicht über 20°, da bei höherer Temperatur die Gallerte wieder schmilzt. Man trocknet an der Luft, dann natürlich nur bei günstiger Witterung, oder in vorsichtig geheizten Räumen. Die trocknen Tafeln enthalten noch ca. 15 % Wasser; sie werden zur Erhöhung des Glanzes mit Wasser befeuchtet und gebürstet.

Ein Lederleim von besonderer Reinheit und bedeutendem Klebevermögen ist der sog. Kölner Leim. — Durch Aussalzen aus wässeriger Lösung (aus der Leimbrühe) erhält man, nach *Fleck*, sog. Kernleim, eine gummiartige Masse mit 25—30 % Wasser. — Gelatine sind reine Leimsorten aus bestem Material, z. B. aus Schafblössen, Kalbfellabfällen, ungetrockneten Kalbsknorpeln, hergestellt, die meist in dünnen, wasserhellen oder künstlich gefärbten Tafeln in den Handel kommen und für Haushaltungszwecke, zur Herstellung der Bromsilbergelatine der Photographen, zu Klärzwecken etc. Verwendung finden. — Flüssiger Leim wird durch Vermischen von Leimlösung mit verdünnten Säuren, wie Essigsäure und Salpetersäure, hergestellt; mit Säuren versetzter Leim gelatiniert nicht mehr, behält aber seine Klebkraft. — Aus Leim und Glycerin erhält man den sog. Glycerinleim, eine elastische, nicht faulende Masse, die zu Schwärzwalzen für Buchdrucker, zu Stempeln, Hektographen etc. Verwendung findet.

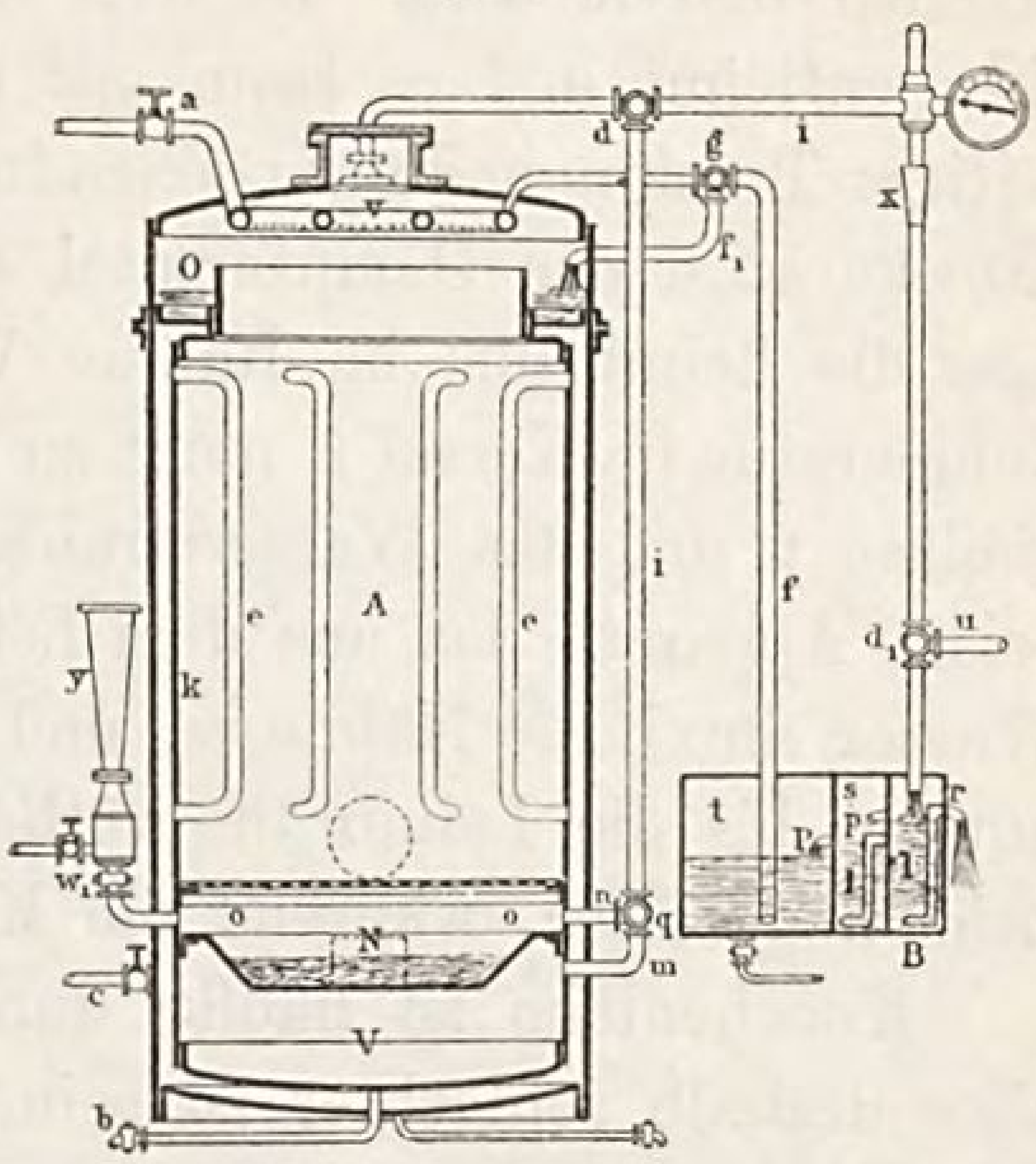
Knochenleim. Zur Herstellung von Knochenleim kann man die Knochen zunächst mit verdünnter Salzsäure extrahieren und die dann zurückbleibende leimgebende Substanz, nachdem sie zur Entfernung anhängender Säure in Kalkwasser gewaschen wurde, durch Kochen mit Wasser, wie angegeben, in Leim überführen, wobei sich abscheidendes Fett abgeschöpft wird. Die Lösung des Kalkphosphates in Salzsäure liefert, wie erwähnt, beim Fällen mit Kalk das präcipitierte Kalkphosphat (präcip. Knochenmehl).

Häufig ist die Fabrikation mit der Entfettung der Knochen durch Benzinextraktion verbunden: Knochen werden behufs Gewinnung des in ihnen enthaltenen Fettes mit Benzin extrahiert und das zurückbleibende entfettete Material dann durch Kochen oder Dämpfen mit Wasser bezw. Wasserdampf entleimt; die zurückbleibenden entleimten Knochen, die noch mindestens 1 % Stickstoff (= ca. 6 % leimgebender Substanz) enthalten, werden auf „entleimtes“ Knochenmehl vermahlen.

Einen für die Entfettung, das Dämpfen, die Entleimung und das Verdampfen der Leimbrühe dienenden Apparat von *Büttner* zeigt Fig. 116

(Muspratt). Der Behälter A wird mit Knochen gefüllt, dann durch den Hahn c Dampf in den Mantel k und in die Röhren e gelassen, wobei die beim Erwärmen der Knochen entstehende feuchte Luft durch das Dampfstrahlgebläse y bei o abgesaugt wird. Sind nun Wasser und Luft aus den feuchten Knochen ausgetrieben, so werden Hahn q zum Rohre n, Hahn d zum Rohre i und Hahn d_1 zum Rohre u geöffnet und durch das Wasserstrahlgebläse x die noch rückständige Luft so lange abgesaugt, bis eine genügende Luftverdünnung im Kessel erzeugt ist, wonach der Hahn q wieder geschlossen wird. Durch Oeffnen des Hahnes g steigt das im Raume t des Behälters B befindliche Lösungsmittel im Rohre f hoch, dringt in die nach unten gelochte Schlange v in den Kessel, fällt in Regenform auf die luftleeren, trocknen heissen Knochen und dringt in dieselben ein, bis sie gesättigt sind; sodann wird der Rest des Lösungsmittels durch Rohr f_1 in den Behälter o gelassen und dort verdampft. Nun werden die Dämpfe des Lösungsmittels mit Hilfe des Wasserstrahlgebläses x von oben nach unten durch den Kessel A, durch Rohr n, Hahn q, Hahn d und Rohr i gesaugt, auf ihrem Wege von x zum Behälter B von dem Betriebswasser des Wasserstrahlgebläses verflüssigt und mit dem Betriebswasser in dem Raume r des Behälters B gesammelt. Das Wasser läuft zum grössten Teile durch Rohr l ab, während das Benzin durch das Rohr p in den Raum s fliesst. Das nach dem Raum s etwa mit übergerissene Wasser fliesst wieder durch das in dem letzteren angebrachte Rohr l ab, während das Benzin nach dem Raume t abfliesst, um nach Bildung der Luftverdünnung in die Schlange v und dem Behälter O zu steigen. Ist die Entfettung vollendet, so wird das Lösungsmittel durch Einlassen von Dampf in den Raum k auf die oben beschriebene Weise ausgetrieben und in dem Raume t des Behälters B gesammelt, um aufs Neue verwandt zu werden. Nun wird in dem Raume V unterhalb des Senkbodens N durch Oeffnen des Hahnes q zum Rohre m mittelst des Wasserstrahlgebläses x Luftverdünnung erzeugt, das auf der Filtrierschicht des Senkbodens befindliche Fett durchgesaugt und das reine Fett bei b abgelassen.

Fig. 116.



Zur Entleimung der Knochen wird durch Hahn a und Schlange v

Wasser eingelassen und gedämpft, bis sich der Leim gelöst hat. Nun werden Hahn q zum Rohre m und i, Hahn d, Strahlgebläse x und Hahn d_1 nach u geöffnet und der Dampf nach Rohr u abgelassen. Hierdurch entsteht eine starke Strömung des Dampfes von oben nach unten durch den Kessel A, welche die Leimbrühe gewaltsam nach unten und durch die Filtrierschicht mitreisst, wodurch dieselbe von Schmutz und Knochenteilchen befreit wird. Ist dies einigemale wiederholt, so sind die Knochen entleimt und es kann mit dem Eindicken des Leimes und gleichzeitiger Trocknung der Knochen im Kessel A begonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Dampfmantel k mit gespanntem Dampfe geheizt, so dass die Leimbrühe im Raume V zu sieden beginnt. Damit aber die Temperatur im Kessel A nicht zu hoch wird, setzt man das Dampfstrahlgebläse y und das Wasserstrahlgebläse x in Thätigkeit, so dass diese beiden Apparate das aus dem Leim und aus den Knochen verdampfende Wasser durch die Hähne w_1 und q und die Röhren n und m bei o absaugen, bis die Leimbrühe völlig eingedickt ist. Schliesslich wird der Leim abgelassen, während die Knochen weiter getrocknet werden.

Knochenleim ist häufig durch phosphors. Kalk trüb und milchig, ohne deshalb schlechter zu sein. Es werden dem Leim auch absichtlich Zusätze gegeben, um ihm die weisse Farbe zu erteilen. Hieher gehört der russische Leim, der durch Einrühren von Bleisulfat, Bleiweiss, Baryumsulfat, Zinkweiss u. s. w. in die noch heisse Leinmasse hergestellt wird. Es geschieht dies in der Meinung, dass solcher Leim besser binde, was übrigens wohl auf Vorurteil beruht. (Russischer Leim wird aus Leder- oder Knochenleim hergestellt.)

Fischleim, Hausenblase. Eigentlicher Fischleim wird aus Fischereiabfällen, Fischschuppen etc. hergestellt. Wichtiger als dieser ist die Hausenblase, die nicht Leim im engeren Sinne, sondern Leimgut ist, auch wegen der geringen Klebkraft des daraus beim Lösen entstehenden Leimes nicht als Klebmittel, sondern als Klärmittel, sowie (ähnlich wie Gelatine) für Haushaltungszwecke Verwendung findet.

Die Hausenblase (Ichthyocolla) ist die innere Haut der Schwimmblase verschiedener Fische aus der Familie der Sturionen; zu erwähnen sind: der Stör (Accipencer sturio), die Ossete (Acc. Güldenstadti), der Hausen (Acc. huso) und der Sterlett (Acc. Ruthenus). Es sind dies Meer- und Flussbewohner, von denen hauptsächlich in Russland am schwarzen und kaspischen Meere, an der Wolga etc. die russische Hausenblase gewonnen wird. Die Schwimmblase derselben wird in Wasser eingeweicht, bis sich die innere Haut von der äusseren trennen lässt; die innere Haut wird nun gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie

kommt als Blätterhausenblase, Ringel- oder Klammerhausenblase (in Form von Ringen oder Hufeisen) und Bücherhausenblase (in mehrfach über einander gefalteten Blättern) in den Handel. Ihre Güte wird durch ihre Farbe und durch ihre Löslichkeit in kochendem Wasser (nach Erweichen in kaltem Wasser) bestimmt. Sie enthält etwa 70 % leimgebende Substanz. — Ausser der russischen Hausenblase kommen noch nordamerikanische H. (vom Seehecht, Gadus merlucius), ostindische H. (vom Fingerfisch, Polynemus plebejus), Hudsonsbayhausenblase etc. in den Handel.

Prüfung, Surrogate. Zur Prüfung der Güte eines Leimes wollte man früher seine Fällbarkeit durch Gerbsäure verwerten, doch ist der Glutingehalt nicht der Klebkraft proportional. Besser leimt man, unter bestimmten Vorsichtsmassregeln, Holzstücke aneinander, hängt sie auf und bestimmt die zum Auseinanderreissen erforderliche Belastung.

Als Leimsurrogate sind zu erwähnen: Eiweiss- oder Kleberleim, Abfall der Stärkefabrikation, aus Kleber von Weizen u. s. w. Besitzt geringe Klebkraft, ist aber wasserbeständig; wird deshalb als Schusterleim zum Steifen der Hacken der Schuhe etc. benutzt. — Caseïnleim, aus Caseïn und Borax, Caseïn und Kalk etc. hergestellt; von Buchbindern und Bautischlern wegen seiner grossen Klebkraft benutzt, auch als Kitt verwendet. — An Stelle der Hausenblase wird auch Agar-Agar (getrocknete Algen: Eucheuma spinosum u. A.) als bengalische Hausenblase benutzt. Französische Hausenblase wird aus Blutfibrin gewonnen.

Litteratur: *Fleck,* Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen. *(Bolley.)*

CYANVERBINDUNGEN, AMMONIAK.

Cyanverbindungen, Allgemeines. Das zur Gewinnung von Cyanverbindungen dienende Blutlaugensalz wurde früher ausschliesslich unter Verwendung tierischer Rohstoffe (durch Schmelzen tierischer Stoffe mit Potasche und Eisen) erhalten und wird auch jetzt noch z. T. so dargestellt. Die erste Cyanverbindung, das Berlinerblau, wurde 1704 von *Diesbach* zufällig entdeckt; die Bereitung der hiezu erforderlichen Blutlauge durch Laugen der Schmelze aus Potasche, Eisenvitriol und Blut beschrieb 1824 *Woodward.* Das Blutlaugensalz selbst wurde 1752 von *Macquer* rein dargestellt. Während früher (meist in den Salmiakfabriken) Berlinerblau erzeugt wurde, fällt die Einführung des Blutlaugensalzes in den Handel in die Jahre 1820—26.

In neuerer Zeit wird Blutlaugensalz auch aus den Gasreinigungsmassen hergestellt, wie gezeigt werden soll. Die Gewinnung von Cyanalkalien unter Benutzung des Stickstoffs der Luft (z. B. Bildung von Cyaniden durch Ueberleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Carbonaten und Kohle) ist oft vorgeschlagen worden, doch haben diese Vorschläge bis jetzt praktischen Erfolg nicht gehabt. Zur Gewinnung von Blutlaugensalz liess *Gélis* auf Ammoniumthiocarbonat ($CS^3(NH^4)^2$ aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff) Schwefelkalium einwirken, wobei neben Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff sich Schwefelcyankalium bildete; dieses wurde durch Glühen mit Eisen in Blutlaugensalz (neben Schwefeleisen und Schwefelkalium) übergeführt. *Tscherniak* und *Günzburg* haben dies Verfahren verbessert und in die Praxis eingeführt. Sie erhitzen in einem Autoclaven Schwefelkohlenstoff und Ammoniak und erhalten so nach

$$CS^2 + 2NH^3 = NH^2 . CS . SNH^4$$

dithiocarbaminsaures Ammonium. Dies wird dann in einem Destillationsgefäss in Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium zerlegt:

$$NH^2 . CS . SNH^4 = CNSNH^4 + H^2S.$$

Aus Rhodanammonium lässt sich durch Einwirkung von Kalk Rhodancalcium und aus diesen mittelst Kaliumsulfat Rhodankalium darstellen. Aus diesem erhält man durch Schmelzen mit Eisen zunächst Cyankalium und dann Ferrocyankalium:

$$CNSK + Fe = KCN + FeS$$

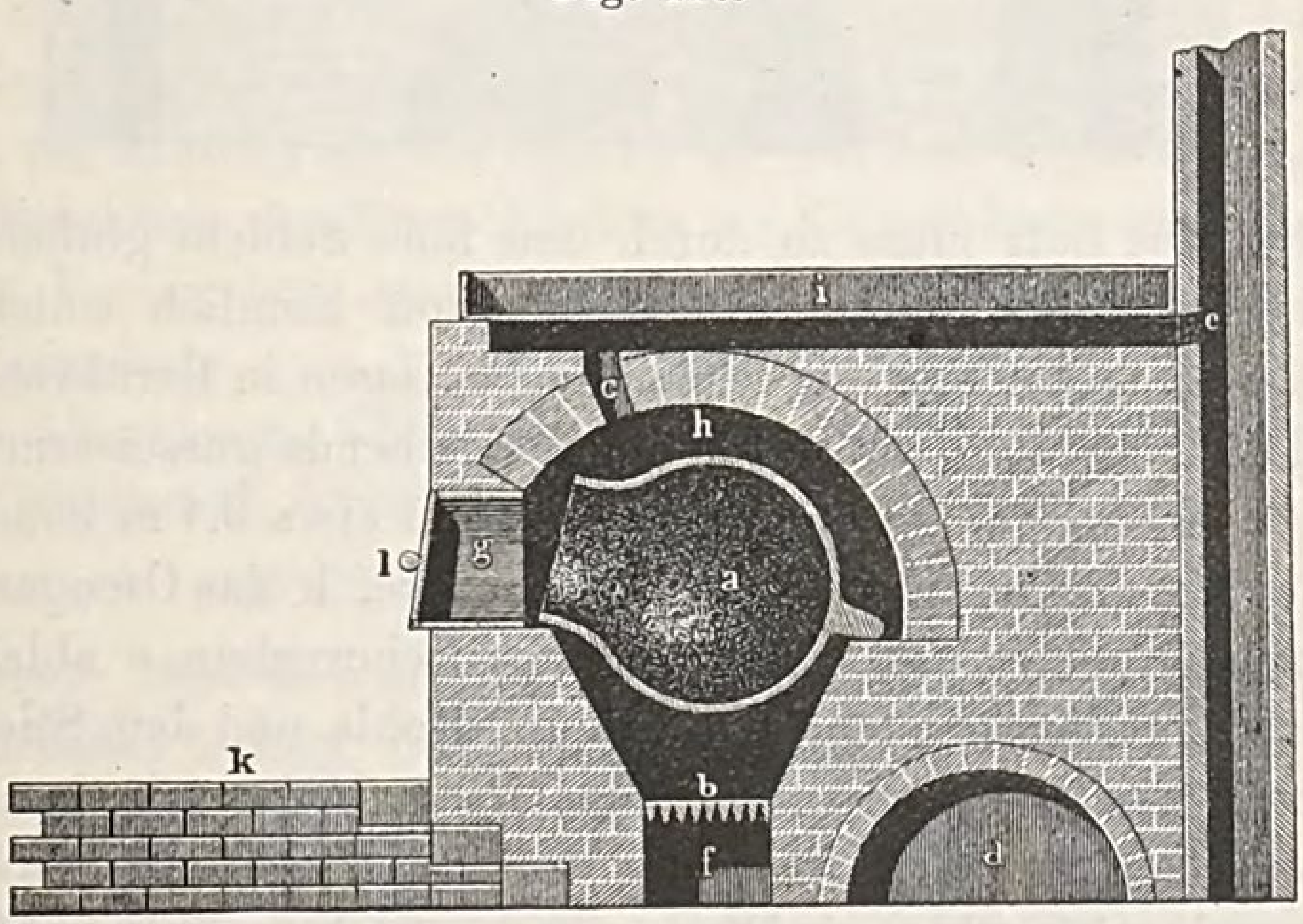
$$6KCN + FeS = FeC^6N^6K^4 + K^2S.$$

Auch aus der Potascherohlauge kann (vgl. pag. 476) Blutlaugensalz durch Krystallisation gewonnen werden.

Das Blutlaugensalz wird meist zur Herstellung von Berlinerblau (s. pag. 284), dann zur Darstellung von Ferricyankalium und Cyankalium verwendet.

Aeltere Blutlaugensalzgewinnung. Nach dem älteren Verfahren wird, wie erwähnt, das Blutlaugensalz durch Schmelzen von stickstoff- und schwefelhaltigen tierischen Abfällen (Horn, Hufe, Klauen, Haare, Wollabfällen etc.) mit Potasche und Eisen (oder Spateisenstein) hergestellt. Beim Schmelzen benutzte man früher hauptsächlich sog. Schmelzbirnen, jetzt in einen Flammofen eingesetzte Schmelzschalen.

Fig. 117.

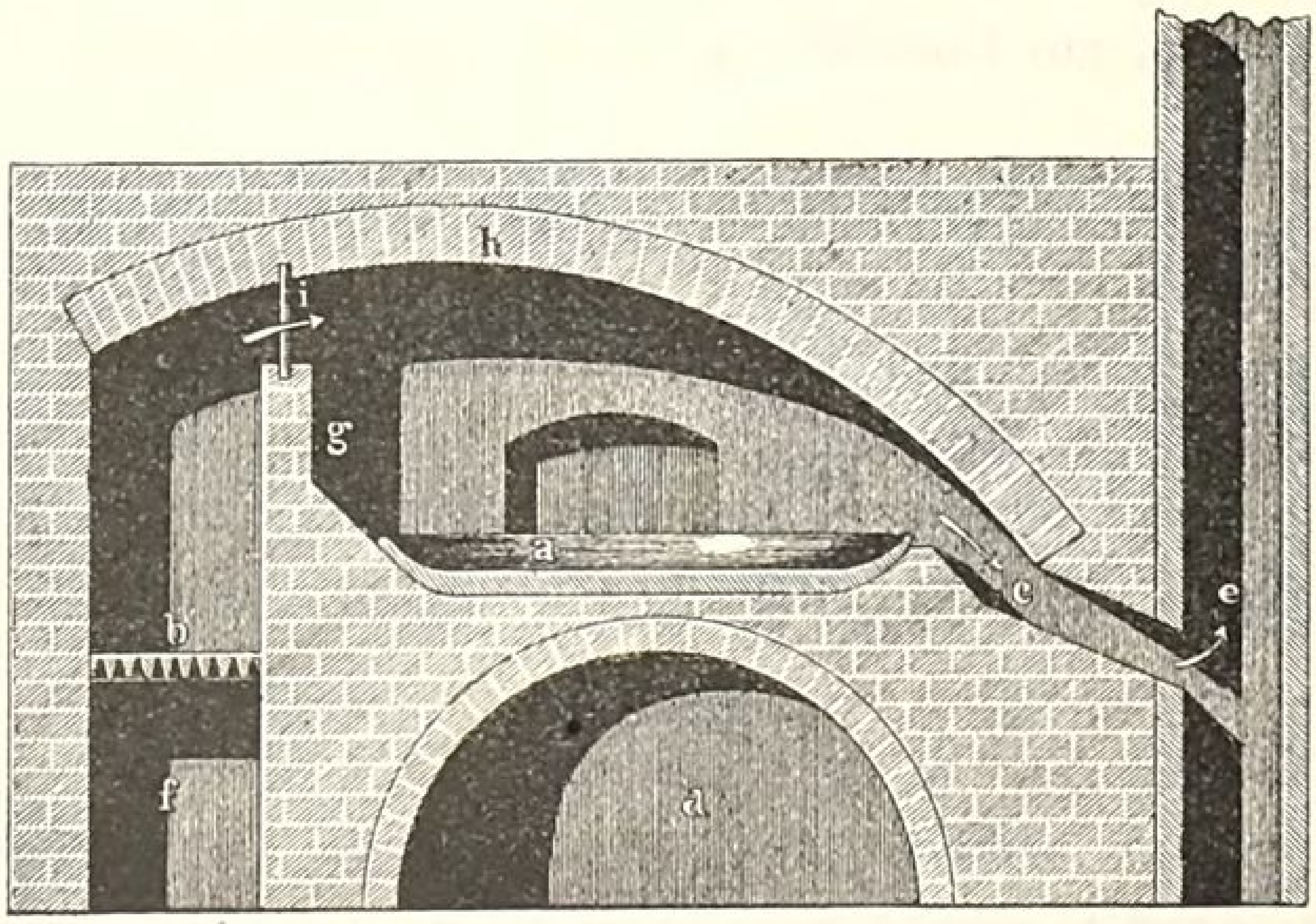


Eine Schmelzbirne mit ihrem Ofen zeigt Fig. 117 *(Fleck)*. a ist der Schmelzkessel oder die Birne; der grösste vertikale Durchmesser beträgt 0,8 m, die ganze Länge desselben von der Mitte der vorderen Oeffnung bis zum Boden 1 m, das Schwanzende, welches den Kessel trägt

und ihn in der schrägen Lage erhält, ist 0,2 m lang. Der Feuerraum, vom Rost b bis zu der Brücke, auf welcher der Schwanz ruht, ist 0,6 m hoch. Die Flamme des Brennmaterials umgiebt die ganze Birne und entweicht durch die Oeffnung c des Gewölbes h durch den Fuchs e in den Schornstein, nachdem sie unter der Pfanne i zirkuliert hat. Die mit Deckel l zu verschliessende Oeffnung g dient zum Eintragen der Materialien.

Während in diese Birnen keine Luft eintreten konnte, die Verbrennung der Masse bewirken würde, erzielt man bei den in Fig. 118 *(Fleck)* dargestellten Flammöfen genügenden Schutz vor Verbrennung dadurch, dass man die Feuerbrücke, über welche die Flammengase in den Schmelzraum ziehen, genügend hoch mauert und den Feuerraum eng und

Fig. 118.



tief macht. Die Luft muss so durch eine hohe Schicht glühender Kohle durchziehen und giebt hiebei ihren Sauerstoff ziemlich vollständig ab, so dass die Schmelze nur mit reduzierenden Gasen in Berührung kommt. In der Abbildung ist a die im Flammofen stehende gusseiserne Schmelzschale: 0,1 m dick, 1,8 m lang, 1 m breit mit etwa 0,1 m hohem Rande. b ist eine Schachtfeuerung, g die Feuerbrücke, h das Ofengewölbe und c der Fuchs, welcher die Flamme in den Schornstein e ableitet.

Beim Schmelzen entsteht aus Kalium, Kohle und dem Stickstoff der organischen Substanz Cyankalium, das Eisen bildet mit dem Schwefel der organischen Substanz (und der unreinen Potasche) Schwefeleisen. Laugt man die Schmelze mit Wasser, so entsteht aus Cyankalium und Schwefeleisen nach

$$6CNK + FeS = FeC^6N^6K^4 + K^2S$$

gelbes Blutlaugensalz neben Schwefelkalium. Das Blutlaugensalz geht in Lösung und wird durch Krystallisation als $FeC^6N^6K^4 . 3H^2O$ gewonnen;

die unlöslichen Rückstände, Kohle enthaltend, dienen unter dem Namen „Schwärze" oder „Satzpulver" als Entfärbungsmittel, z. B. für Paraffin.

Verarbeitung der Gasreinigungsmasse. Die später näher zu besprechende Gasreinigungsmasse (s. Leuchtgas!) enthält wechselnde Mengen an Schwefel, Berlinerblau, Rhodanammonium und sonstigen Ammonsalzen. Sie wird zunächst (nach *Kunheim* und *Zimmermann*) mit warmem Wasser von den löslichen Salzen befreit; diese Lösung liefert beim Eindampfen zur Krystallisation besonders Rhodanammonium. Der Rückstand wird nach Zusatz von Aetzkalk mit Dampf erhitzt; es entsteht aus dem Berlinerblau Eisenhydroxyd und Ferrocyancalcium, das in Lösung geht. Der schwefelhaltige Rückstand geht in den Röstofen, behufs Gewinnung von schwefliger Säure. — Das Ferrocyancalcium wird durch Behandeln seiner Lösung mit Chlorkalium bei Siedhitze in schwer lösliches Ferrocyankaliumcalcium, $FeC^6N^6CaK^2$, und dies durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat in Ferrocyankalium übergeführt.

Sonstige Cyanverbindungen. Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, $FeC^6N^6K^3$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium:

$$2FeC^6N^6K^4 + Cl^2 = 2FeC^6N^6K^3 + 2KCl.$$

Es findet zur Herstellung von Turnbulls Blau (pag. 285), als Oxydationsmittel, sowie zur Herstellung von Lichtpausen Verwendung. (Tränkt man Papier mit Lösungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid und legt die auf durchscheinendes Papier übertragene Zeichnung auf, so findet bei Einwirkung des Lichtes an den von demselben getroffenen Stellen Reduktion des Eisenchlorides zu Eisenchlorür und dadurch Bildung von Berlinerblau statt, d. h. man erhält die Zeichnung weiss auf blauem Grunde.)

Cyankalium, CNK, erhält man neben Eisen (Gusseisen), Kohlenstoff und Stickstoff durch Schmelzen von Cyankalium:

$$FeC^6N^6K^4 = Fe + C^2 + N^2 + 4CNK.$$

Die Ausbeute lässt sich erhöhen, wenn man nach *Liebig* beim Schmelzen Kaliumcarbonat zufügt, doch entsteht dabei nach

$$FeC^6N^6K^4 + K^2CO^3 = Fe + CO^2 + 5CNK + CNOK$$

neben Cyankalium Kaliumcyanat. Cyankalium findet besonders in der Galvanoplastik, z. B. als Lösungsmittel für die Silber- und Goldbäder, sowie in der Photographie als Lösungsmittel für Silbersalze Verwendung. (Das im Handel befindliche Cyankalium enthält oft Cyannatrium.) — Rhodanammonium, $CNSNH^4$, wird, wie erwähnt, aus

der Gasreinigungsmasse gewonnen, auch nach *Tscherniak* und *Günzburg* (s. o.) dargestellt; findet in der Zeugdruckerei Verwendung. Rhodankalium erhält man aus dem Ammoniaksalz durch Einwirkung von Kalilauge. Kupferrhodanür, $(CNS)^2Cu^2$, fällt aus Lösungen des Rhodanammons bei Einwirkung von Kupfersulfat und schwefliger Säure: $2CNS(NH^4) + 2CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O = (CNS)^2Cu^2 + (NH^4)^2SO^4 + 2SO^4H^2$. Man macht auf diese Weise verdünnte Rhodanammonlösungen zu Gute; aus dem Cuprosalz stellt man mittelst Baryumsulfids Rhodanbaryum und daraus sonstige Rhodanide, z. B. das als Beize in der Färberei benutzte Rhodanaluminium her.

Ammoniak, Allgemeines. Die am längsten bekannte Ammoniakverbindung ist der Salmiak, der nach dem 7. Jahrhundert zuerst nach Europa kam und *Geber* bekannt war. Der Name Salmiak ist zusammengezogen aus „sal armeniacum", so benannt, weil es in Armenien aus dem Russe des verbrannten Kameelmistes (durch Sublimation) hergestellt wurde. (Statt dessen wurde auch die Bezeichnung „sal ammoniacum", Salz aus der Oase des Jupiter Ammon gebraucht, daher der Name Ammoniak!) Das „flüchtige Alkali" war den Alchemisten des Mittelalters gleichfalls bekannt; das Ammoniakgas wurde von *Black* (1752) entdeckt und von *Priestley* und *Berthollet* näher untersucht.

Ammoniaksalze finden sich in vulkanischen Gegenden; aus den Soffionen Toskanas, respektive der dort erzeugten unreinen Borsäure (vgl. pag. 552) wird sogar eine gewisse Menge Ammoniak gewonnen. Auch in den Guanolagern finden sich Ammoniaksalze.

Früher wurde Ammoniak hauptsächlich durch trockne Destillation tierischer Stoffe, z. B. der Knochen, erhalten (vgl. pag. 579); das hiebei entweichende Ammoncarbonat wurde z. T. direkt als solches kondensiert, z. T. in Säuren aufgefangen und so in Salze übergeführt, aus denen dann Ammoniak selbst erhalten wurde. Diese Gewinnung ist jetzt der ausführlich zu besprechenden Darstellung aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken gewichen. Hier bildet sich Ammoniak bei der trocknen Destillation der Steinkohle in Folge des Stickstoffgehaltes derselben. Das Ammoniak der Kokereien, sowie der Gichtgase der Hochöfen hat man ebenfalls schon beigezogen. Auch Braunkohle, bituminöse Schiefer und Torf liefern bei trockner Destillation Ammoniak; dies kann in den Paraffinwerken in grosser Menge als Nebenprodukt gewonnen werden.

Eine weitere Quelle für Ammoniak ist der Harn, dessen Harnstoff bei freiwilliger Zersetzung in Ammoncarbonat übergeht; wird (oder wurde?) bei Paris auf Ammoniak verarbeitet. Dann sind zu erwähnen

die Tankwässer der Schweineschlächtereien Chicagos, in denen die Fleischabfälle auf Fett verarbeitet werden; beim Auskochen des Fettes unter Druck resultiert eine ammoniakhaltige Lösung, von der das Fett abgeschöpft wird. Ammoniak könnten liefern auch die Rübenzuckerfabriken und die Melassebrennereien; es enthalten die Rübensäfte Betain, Asparagin etc., die beim Zerfall Ammoniak abspalten. Endlich entsteht Ammoniak beim Reinigen des Aetznatrons mit Salpeter (vgl. pag. 446) und wird dort zuweilen gewonnen. Die Ueberführung des Stickstoffs der Luft in Ammoniak, z. B. durch Zersetzung des unter Vermittlung desselben darzustellenden Baryumcyanides (vgl. pag. 598) mit Wasserdampf nach

$$Ba(CN)^2 + 4H^2O = Ba(OH)^2 + 2NH^3 + 2CO,$$

ist in technisch befriedigender Weise noch nicht gelungen.

Verwendung findet Ammoniak in grosser Menge in der Ammoniaksodafabrikation, dann in den Wollwäschereien, der Färberei, zu pharmazeutischen Zwecken u. s. w., dann (als flüssiges wasserfreies Ammoniak, in schmiedeisernen Cylindern durch Druck verdichtet) für die Eismaschinen. Ammoniumsulfat ist meist das erste Produkt der Fabrikation; wird hauptsächlich als Düngemittel (vgl. pag. 575), dann als Zwischenprodukt zur Herstellung reiner Ammonsalze, sowie des Ammoniaks verbraucht. — Ammoncarbonat, gewöhnlich ein Gemenge des sauren Salzes mit carbamins. Ammonium, früher durch trockne Destillation der Knochen etc. (daher der Name „Hirschhornsalz"), jetzt durch Sublimation von Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat hergestellt, findet in der Medizin, als Riechsalz, in der Bäckerei, dann in der Wollwäsche Verwendung. — Salmiak wird erhalten aus Ammoniak (oder Gaswasser) mit Salzsäure, durch Umsetzung von Ammonsulfat mit Chlornatrium; früher wurde er aus Kameelmist dargestellt. Der rohe, teerige Salmiak wird nach vorsichtiger Röstung umkrystallisiert oder durch Umsublimieren in eisernen Kesseln mit Deckeln, auch in Glasgefässen (als „Hutsalmiak") gereinigt. Findet Verwendung in der Pharmazie, in der Färberei und Druckerei, dann beim Löten und beim Verzinken von Eisenblech. — Ammonphosphat s. pag. 571; Rhodanammonium s. pag. 601!

Die weitaus wichtigste Verbindung ist das Ammonsulfat, von dem Deutschland jährlich etwa 10 000 t produziert, aber mehr produzieren könnte. Dies wird fast völlig in Deutschland selbst verbraucht und werden dazu noch grosse Mengen (aus Grossbritannien 31 110 t im Jahre 1891) bezogen. Grossbritannien produzierte (1888) 117 500 t.

Gaswasser. Die bei der trocknen Destillation der Steinkohle behufs Leuchtgaserzeugung neben dem Leuchtgase und den in den Retorten zurückbleibenden Koks entstehenden kondensierbaren Destillate werden, wie später besprochen werden soll, in einen wässerigen Teil, das Gaswasser, und einen teerigen Teil, den Gasteer, geschieden. Die Kohlen enthalten 1—2 % N, die etwa zu 20—40 % in Ammoniak übergehen; man hat vorgeschlagen, durch Zusatz von Kalk bei der Destillation oder durch Ueberleiten von Wasserdampf die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen. Dass auch bei sonstiger trockner Destillation von Steinkohlen, bei der Koksbereitung, Ammoniak entsteht, ist bereits erwähnt; Koksöfen mit Kondensationsvorrichtungen sollen später besprochen werden. Auch aus den Gichtgasen der mit Steinkohlen gespeisten Hochöfen lässt sich Ammoniak gewinnen, was z. B. bei den schottischen Hochöfen zum Teil geschieht. Die Rentabilität solcher Gewinnungsmethoden schwankt natürlich mit der Nachfrage nach Ammoniak.

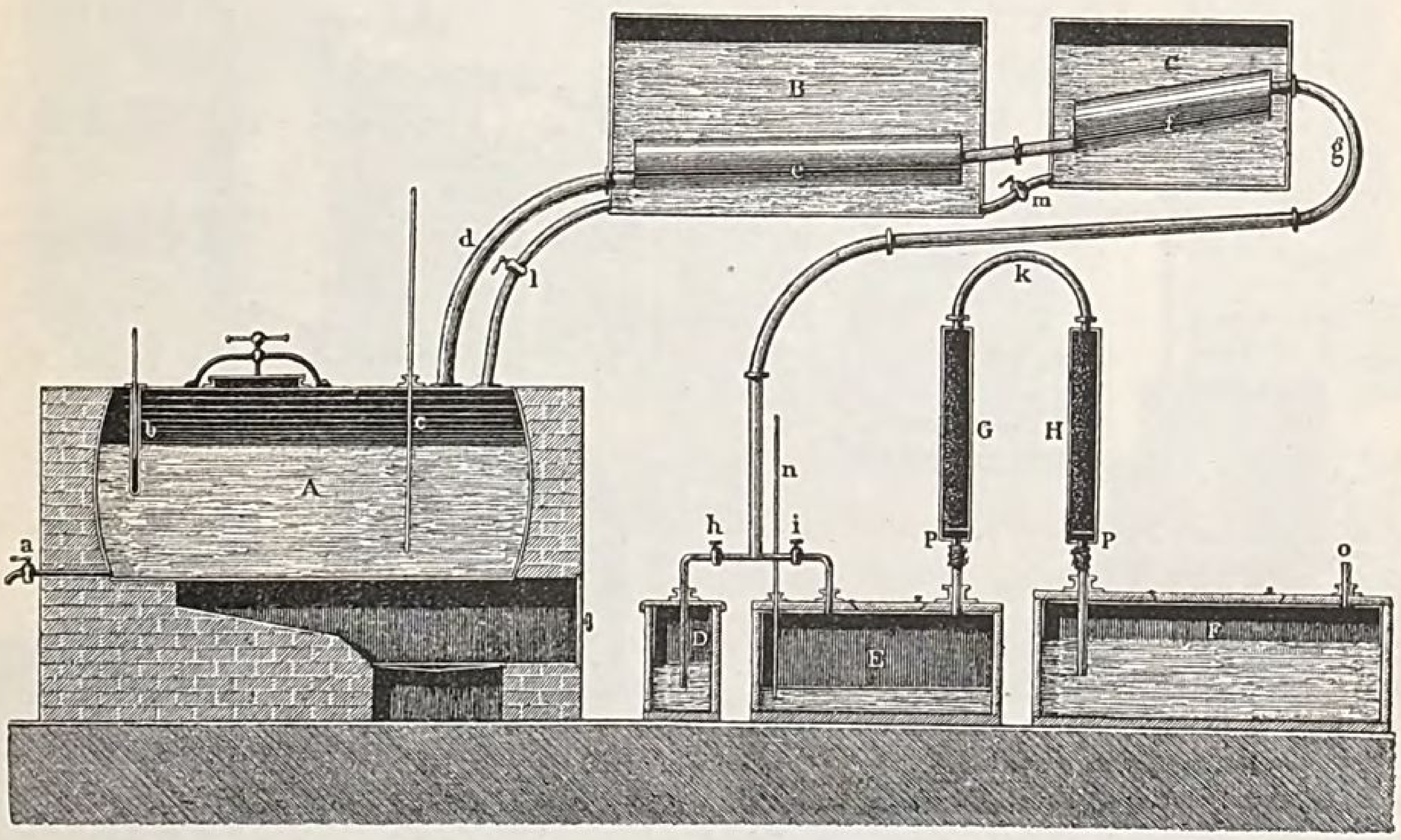
Das Ammoniakwasser enthält in der Hauptsache kohlens. Ammoniak, daneben freies Ammoniak und von bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Verbindungen: Schwefelammonium und Cyanammonium, von bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen Verbindungen: schwefels., schwefligs. und thioschwefels. Ammoniak, Chlorammonium, Rhodanammonium etc., dazu noch leichtflüchtige, z. T. basische Bestandteile des Teers. Der Gesamtammoniakgehalt beträgt etwa 2—3 %. Er wird richtiger chemisch, durch Destillation mit Kalk, als aräometrisch bestimmt.

Gewinnung des Ammoniaks. Das durch Absitzenlassen von Teer möglichst befreite Ammoniakwasser wird durch Destillation mit Kalk auf Ammoniak und dieses durch Einleiten in Schwefelsäure auf Ammonsulfat verarbeitet; aus letzterem werden dann das reine Ammoniak und die Ammonsalze hergestellt, soweit es nicht direkt als Düngemittel Verwendung findet. Verarbeitet man, wie es früher geschah, das Gaswasser direkt durch Zusatz von Säuren auf Ammonsulfat oder Chlorammonium, so erhält man nur unreine, teerige Salze.

Bei der Destillation handelt es sich darum, direkt das übergehende Ammoniak möglichst anzureichern, wie dies z. B. bei der Destillation des Spiritus mit dem Alkohol geschieht. Um dies Ziel zu erreichen, hat man eine ganze Reihe von Ammoniakdestillationsapparaten konstruiert, von denen einige nachher besprochen werden sollen. Es kommen bei diesen Apparaten, wie überhaupt bei Trennung verschieden leicht flüchtiger Körper durch Destillation, wesentlich zwei Prinzipien der Trennung in Betracht, die Dephlegmation und die Rektifika-

tion. Leiten wir ein Gemenge von Ammoniak- und Wasserdampf durch von aussen gekühlte Röhren, so wird hauptsächlich das schwerer flüchtige Wasser als Phlegma kondensiert werden, während wasserarmes Ammoniak flüchtig durchgeht; hier operieren wir mit Dephlegmation. Leiten wir ein Gemisch von Ammoniak- und Wasserdampf in ein Gemisch von flüssigem Ammoniak und Wasser ein, so wird in der Flüssigkeit der Wasserdampf kondensiert und durch die hiebei freiwerdende Wärme zu dem durchgehenden, dampfförmig zugeführten Ammoniak noch weiteres Ammoniak in Folge der Wärmeübertragung in Dampf-

Fig. 119.

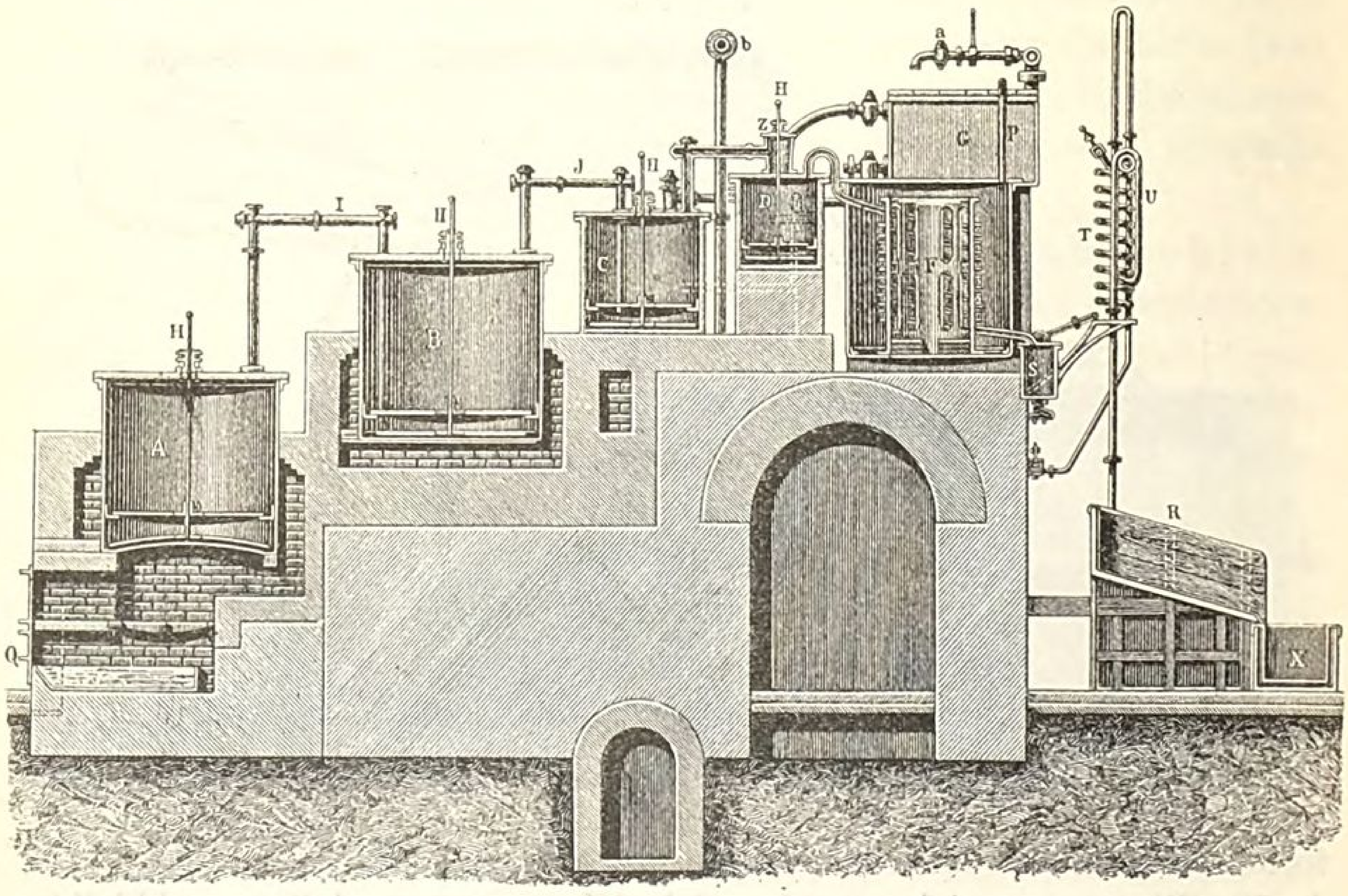


form übergeführt; hier wird durch Rektifikation der Ammoniakgehalt des Destillates angereichert, während das Wasser grösstenteils zurückbleibt.

Als Beispiel eines älteren, nur mit Dephlegmation arbeitenden Ammoniakapparates ist in Fig. 119 *(Muspratt)* der *Rose*'sche Apparat abgebildet. Er besteht aus einem liegenden Destillierkessel A, zwei Vorwärmern B und C und drei Verdichtungsgefässen D, E, F. Das mit Kalkwasser versetzte Gaswasser wird in dem mit Ablassrohr und Hahn a, dem Thermometer b und dem in die Flüssigkeit eintauchenden oben und unten offenen Rohr c versehenen Kessel A zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe entweichen durch Rohr d und treten in den in B geneigt liegenden Cylinder e, in welchem sie teilweise, unter Abgabe ihrer Wärme an das in B befindliche Gaswasser, verdichtet werden. Der nicht kondensierte Teil der Dämpfe unterliegt in dem zweiten Cylinder f (in C) einer weiteren Dephlegmierung. Was hier sich abscheidet, fliesst nach e und

mit der hier kondensierten Flüssigkeit zusammen nach A zurück. Es wird durch diese Dephlegmation aus dem Dampfe der grössere Teil des Wassers, daneben die Teerbestandteile fast völlig ausgeschieden. Die ammoniakreichen Dämpfe treten in das Rohr g, das sich am untern Ende in zwei mit den Hähnen h und i versehenen Röhren gabelt, von denen die eine bis nahe an den Boden von D reicht, die andere kurz unter dem Deckel von E mündet. Ist h geschlossen und i geöffnet, so treten die Dämpfe in die Vorlage E und verdichten sich unter Ab-

Fig. 120.



scheidung von Wasser und Teer teilweise, während von hier fast völlig entwässertes Ammoniakgas durch die untereinander durch k verbundenen Röhren G und H entweicht und durch das am unteren Ende von H befestigte Rohr in das im Verdichtungsgefässe F befindliche Wasser geleitet und dort kondensiert wird; die Luft entweicht aus F durch das Rohr o. Die Cylinder G und H sind mit frisch geglühter Holzkohle beschickt, welche die etwa noch vorhandenen Teerdämpfe absorbiert. Wirkt die Holzkohle nicht mehr und muss erneuert werden, so wird i geschlossen und h geöffnet; die Dämpfe werden dann in D von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure absorbiert, bis die Kohle in G und H erneuert ist.

Dann sei der mit Dephlegmation und Rektifikation ar-

beitende *Mallet*'sche Apparat besprochen, der in den Fig. 120—122 *(Lunge, Ind. d. Steinkohlenteers und Ammoniaks)* abgebildet ist. Er besteht aus zwei gleichen Batterien, jede von drei Kesseln A, B und C, von etwa 50

Fig. 121.

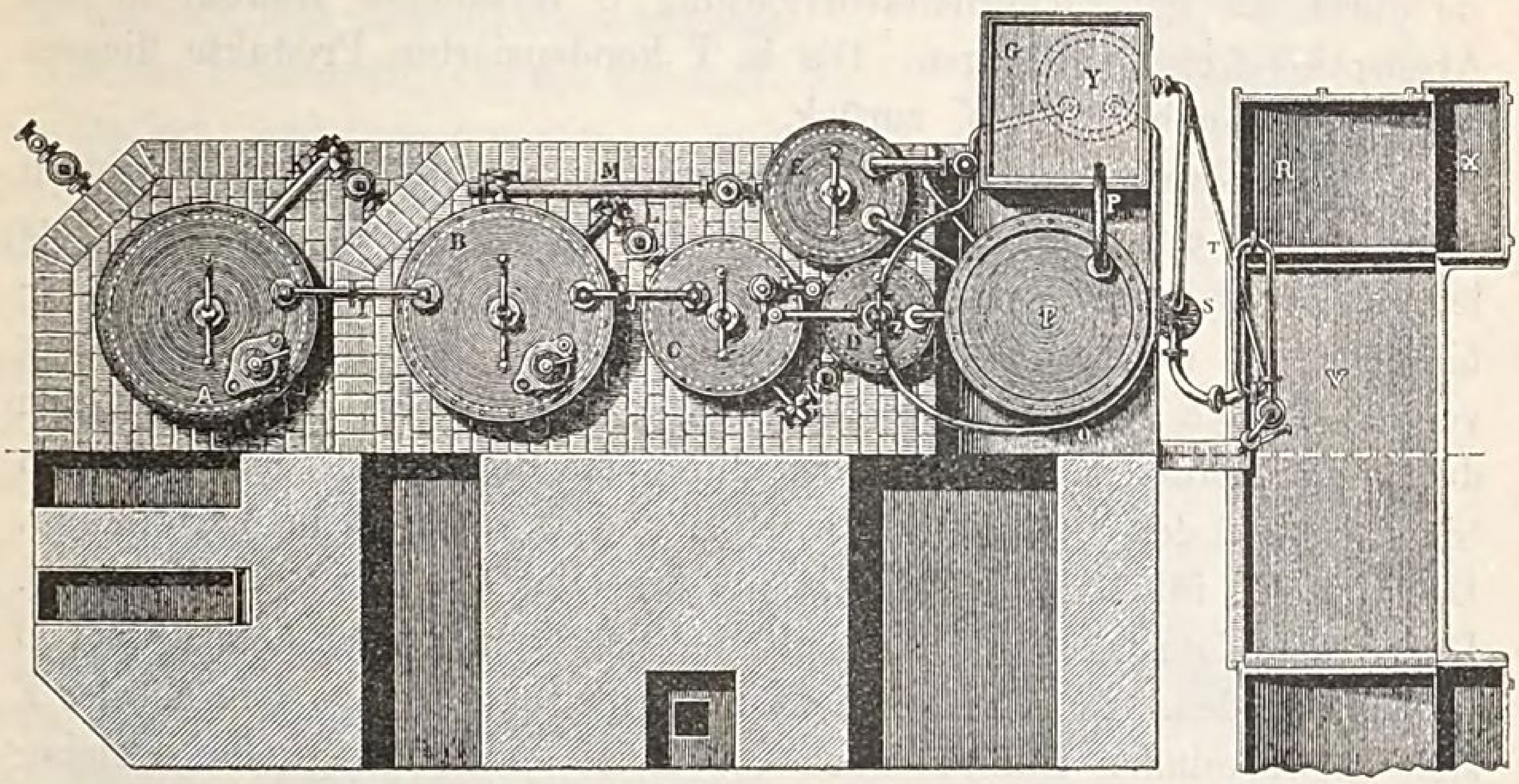
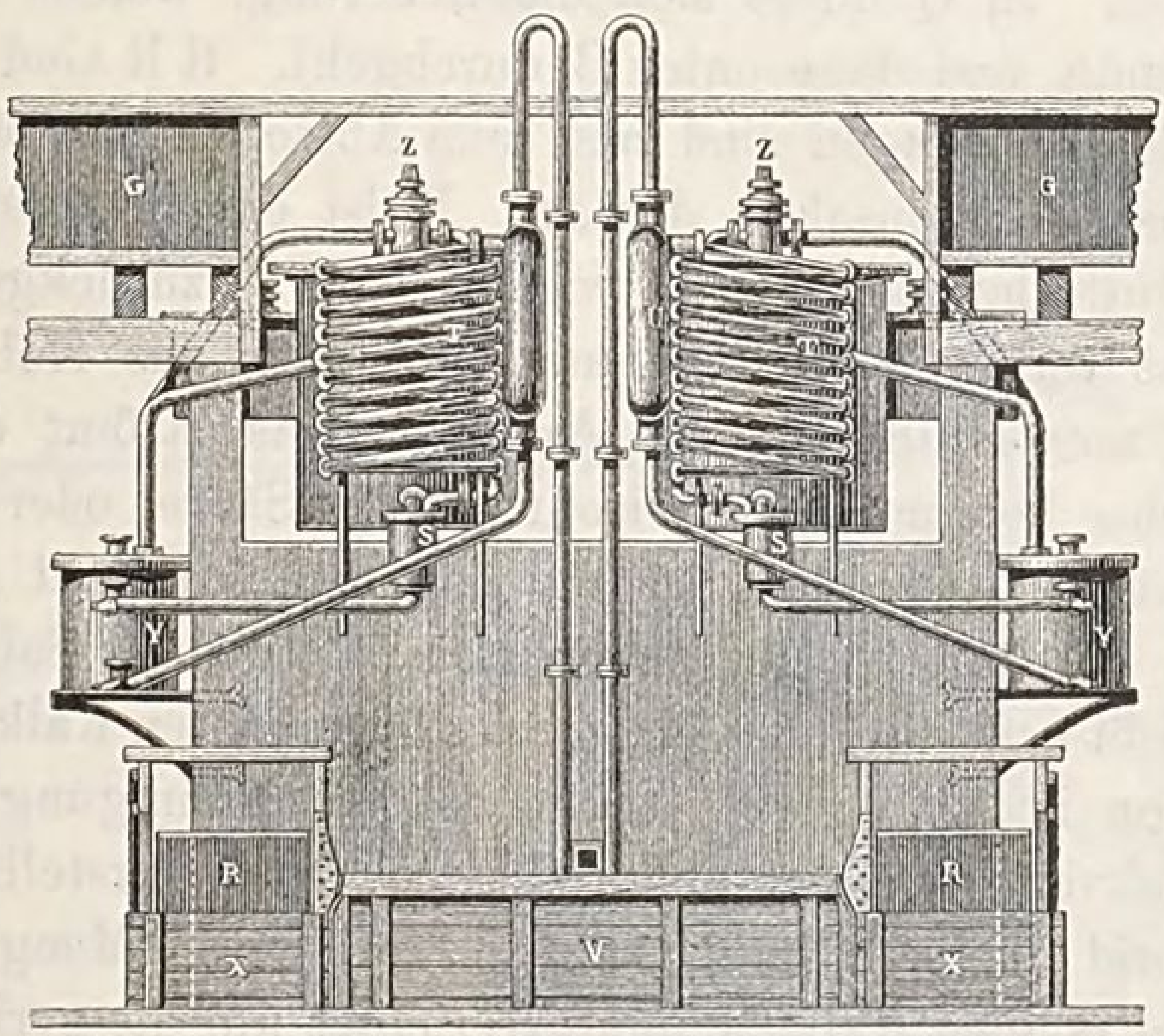


Fig. 122.



Hektoliter Inhalt, von denen die unteren A und B durch direktes Feuer erhitzt werden. Sie sind mit durch Stopfbüchsen im Deckel gehenden Rührvorrichtungen H H zur Mischung des Gaswassers mit Kalk und zur Verhütung des Anbrennens versehen. Der oberste Kessel C dient als Waschapparat und wird durch die aus B kommenden Dämpfe zugleich erwärmt. Von C gelangt das Gas in ein 20—25 m langes Schlangen-

rohr, welches in dem Behälter F liegt und durch Gaswasser gekühlt wird. Die hier kondensierte Flüssigkeit fliesst nach S und von da in den Sammelbehälter nach Y. Die Gase passieren, aus dem oberen Teil von S austretend, ein Schlangenrohr T mit Luftkühlung, aus welchem sie durch die mit Sicherheitsvorrichtung U versehenen Röhren in den Absorptionstrog V gelangen. Die in T kondensierten Produkte fliessen in den Sammelbehälter Y zurück.

Das Gaswasser wird nach vollständiger Befreiung von Teer durch den Hahn a aus einem Reservoir in das Messgefäss G geleitet. Das letztere steht durch einen Hahn am Boden mit dem Kühler F in Verbindung; ein oben abzweigendes Rohr führt zu dem für die Bereitung von Kalkmilch dienenden Kessel E. Die Kessel A B C D stehen unten durch die Röhren K L N und oben durch die Röhren I J, die im Innern bis nahe auf den Boden der Kessel B und C reichen, in Verbindung. Das Rohr M führt die Kalkmilch aus dem Behälter E in den Kessel B. Durch das Rohr O kann der Inhalt des Behälters Y nach dem Kessel D entleert werden. Das Rohr P dient zur Ableitung der aus dem Kühler F sich entwickelnden Dämpfe nach G. Z ist ein Dreiweghahn, welcher die nach D zusammenlaufenden Röhren abwechselnd in Verbindung zu setzen gestattet. In Q findet sich die Feuerung, welche zunächst den Kessel A umspült und dann unter B durchgeht. R R sind Holzgestelle, welche mit Blei beschlagen sind und zum Abtropfen der Säure von den ausgeschiedenen Ammonsalzen dienen. X ist ein Bleikasten zur Aufnahme der Mutterlaugen, welche wieder nach V zurückgehen.

Die meist verwendeten Sättigungströge sind aus Holz konstruiert und mit Blei ausgeschlagen; das Ammoniakgas strömt durch ein am Boden liegendes horizontales Bleirohr in die Säure oder das Wasser; die nicht absorbierbaren Gase gehen aus dem luftdicht geschlossenen Kasten durch ein Rohr in den Schornstein. Wird auf Salmiakgeist gearbeitet, so giebt man die ganze Menge des berechneten Kalkes vor Beginn der Destillation in den Kessel, um so die Verunreinigung durch flüchtige Ammoniakverbindungen hinanzuhalten. Für Darstellung von Sulfat oder Chlorid genügt Kalkzusatz in geringerer Menge; manchmal giebt man gar keinen Kalk zu und verzichtet auf die geringen Mengen nicht flüchtiger Ammoniaksalze des Gaswassers.

Zum Schlusse sei der viel verbreitete *Grüneberg*'sche Apparat beschrieben, welchen Fig. 123, 124 *(Lunge, ibidem)* zeigen. Ein stehender cylindrischer Kessel A, welcher von der Feuerstelle g aus durch Ringzüge geheizt wird, hat in seinem Innern ein vertikales zentrales Rohr a a, dessen unterer Teil unter den Boden von A und die Feuerzüge her-

abreicht und mittelst eines Siebbodens d und Ablasshahnes r verschlossen ist. Ueber dem Kessel A befindet sich ein Gefäss C, welches aus dem Reservoir G durch e mit Kalkmilch gespeist wird, und darüber eine Rektifikationskolonne B von der bekannten, aus der Spiritusfabrikation herübergenommenen und dort näher zu besprechenden Art. Die Röhren FF gehen von dem Deckel des Kessels A aus, treten in das Kalkmilchgefäss C ein und enden nahe über dessen Boden mit vielen kleinen Löchern. Durch sie werden die in A erzeugten Dämpfe in die Kalkmilch geführt, welche sie beim Durchströmen stets aufgerührt halten; sie gehen dann weiter durch eine der Kammern der Kolonne nach der andern. Diese Abteilungen werden

Fig. 123.

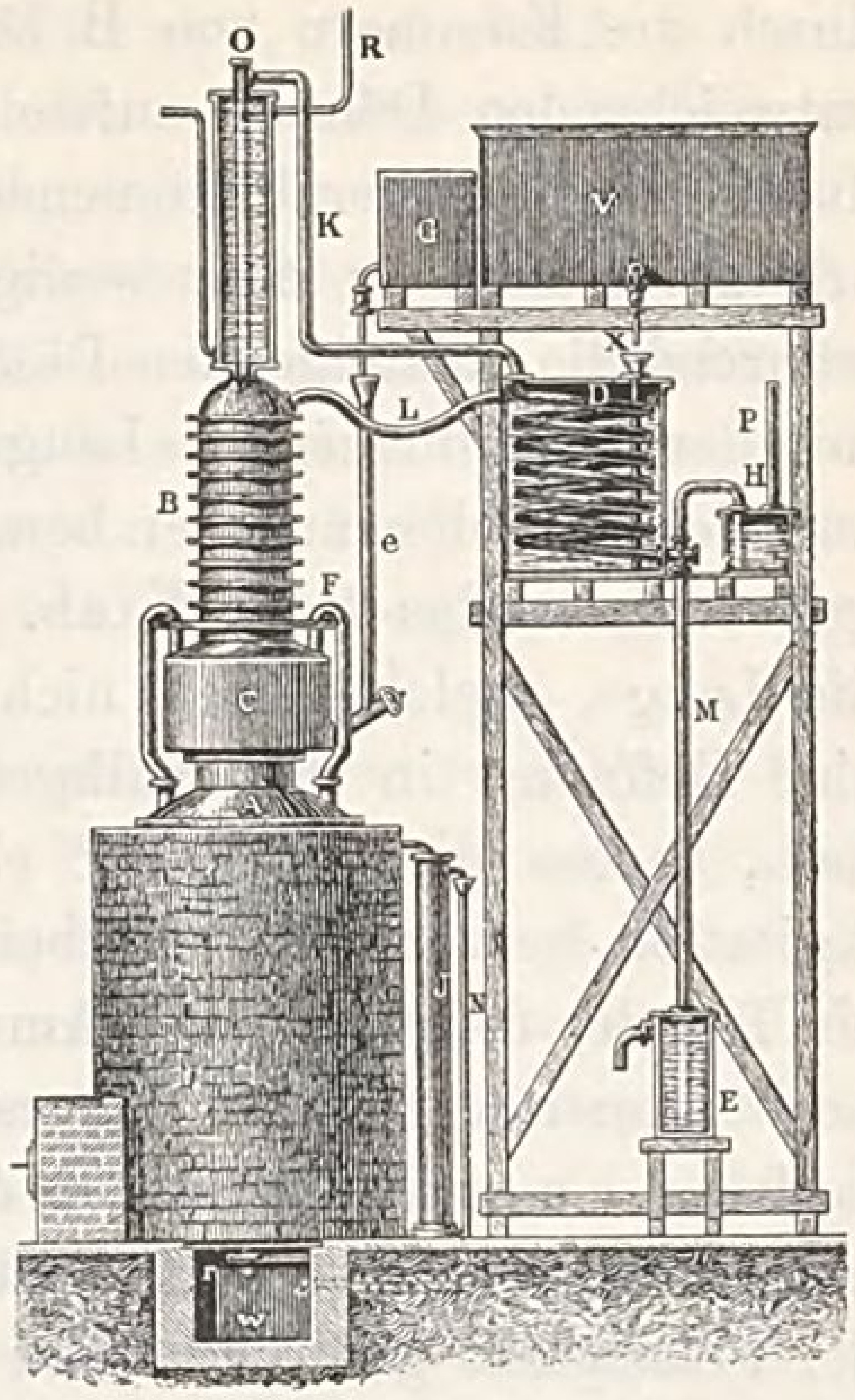
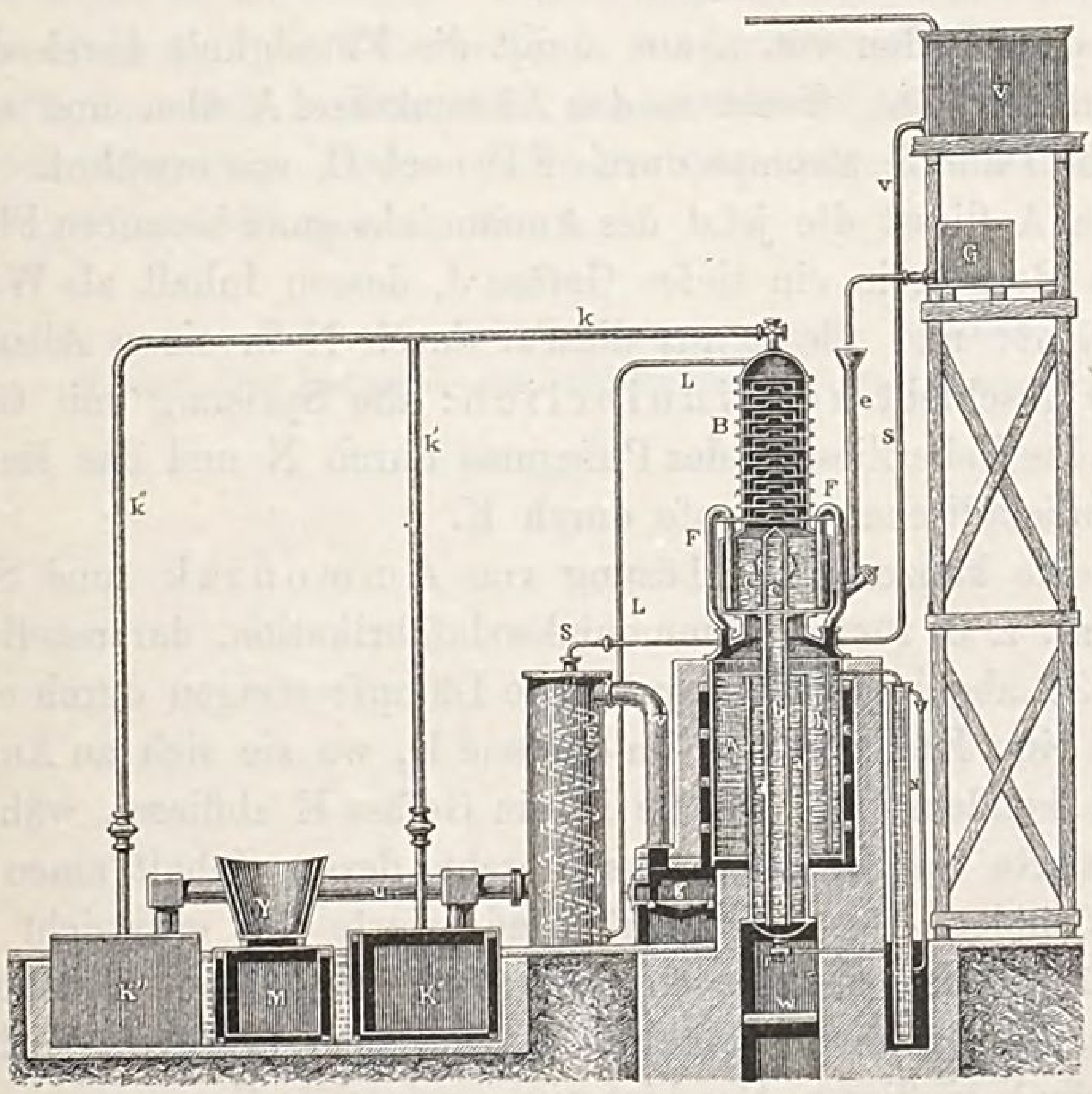


Fig. 124.



oben durch das Rohr L mit Gaswasser gespeist, welches nach und nach durch die Kammern von B herabfliesst, während die aus A durch C entweichenden Dämpfe aufsteigen und sich innig damit mischen. Dadurch wird die herabströmende Flüssigkeit auf ihrem Wege allmählich erhitzt und mehr oder weniger ihrer flüchtigen Bestandteile beraubt, während die aufsteigenden Dämpfe teilweise kondensiert werden und sich mit der herabfliessenden Lauge mischen; die unkondensierten Dämpfe, zugleich mit den aus der herabströmenden Flüssigkeit frei gewordenen, gehen durch das Rohr K ab. Von dem Boden der Kolonne B fliesst die Lauge, welche noch nichtflüchtige Ammoniaksalze enthält, durch eine Oeffnung in das Kalkgefäss C und mischt sich mit dessen Inhalt, indem die durch FF einströmenden Dämpfe eine fortwährende Agitation hervorrufen. Hiebei werden die Ammoniaksalze zersetzt und ein Teil des frei werdenden Ammoniaks geht mit durch B nach K. Die noch immer Ammoniak haltende Flüssigkeit gelangt durch das Ueberlaufrohr cb auf den Boden der inneren Röhre a, welche dem Feuer nicht ausgesetzt ist; daher ist keine Gefahr vorhanden, dass der mit der Flüssigkeit gemischte und sich unten absetzende Kalk an der Oberfläche des Rohres anbrennen könnte; die Rohrwandungen von a, ebenso wie die vor dem direkten Feuer geschützten Wandungen von C können mithin nicht durch die Hitze leiden.

Von dem Boden von a aus steigt die Flüssigkeit durch den Siebboden d in die Höhe, fliesst in den Aussenkessel A über und wird dort erhitzt; die Dämpfe strömen durch FF nach C, wie erwähnt. Von dem Boden von A fliesst die jetzt des Ammoniaks ganz beraubte Flüssigkeit durch das Rohr h in ein tiefes Gefäss J, dessen Inhalt als Wasserverschluss dient, und fliesst aus diesem durch N in einen Abzugskanal. Alles dies geschieht kontinuierlich: die Speisung mit Gaswasser durch L, das Ueberfliessen des Phlegmas durch N und das Entweichen der ammoniakalischen Dämpfe durch K.

Um eine konzentrierte Lösung von Ammoniak (und Schwefelammonium), z. B. für die Ammoniaksodafabrikation, darzustellen, dient der Fig. 123 abgebildete Apparat. Die Dämpfe steigen durch ein Kühlrohr O in eine Kühlschlange im Gefässe D, wo sie sich zu Ammoniakflüssigkeit kondensieren, welche in ein Gefäss E abfliesst, während das unkondensierte Gas in ein Gefäss H geht, dessen Inhalt einen Wasserverschluss bildet. Das hier nicht kondensierte Gas entweicht durch P. Das Gefäss D ist geschlossen; die darin befindliche Schlange wird durch frisches Gaswasser gekühlt, das aus dem Reservoir V durch das Trichterrohr X einfliesst. Das hier warm werdende Gaswasser geht durch

L in die Kolonne B. Das Kühlrohr O dient als Regulator der Konzentration. Je mehr es dadurch abgekühlt wird, dass durch R kaltes Wasser in den es umgebenden Mantel geleitet wird, desto mehr Wasserdampf wird in O zu flüssigem Wasser kondensiert, welches in die Kolonne B zurückfliesst, und desto konzentriertere Ammoniaklösung wird aus D ausfliessen. Man kann also die Stärke der letzteren beliebig regulieren. Wenn man gleich Salmiakgeist darstellen wollte, müssten die Dämpfe aus der Kolonne in eine Reihe von mit Kalkmilch gefüllten Waschgefässen und schliesslich in ein gekühltes Absorptionsgefäss geleitet werden.

Zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak wird der in Fig. 124 gegebene Apparat benutzt. Hier gehen die ammoniakalischen Dämpfe aus K abwechselnd durch die Röhren k′ und k″ zu den Schwefelsäure enthaltenden Gefässen K′ und K″. Durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure wird bedeutende Hitze entwickelt, so dass das überschüssige Wasser verdampft (wenn die Säure nicht unter 55 bis 60° stark ist). Dieser Wasserdampf mit übelriechenden Gasen (CO^2, H^2S etc.) geht durch das weite Rohr u fort und in das Gefäss E, wo seine Hitze zur Vorwärmung des Gaswassers dient, das bei S in einer Schlange oder einer Anzahl von Röhren durchgeleitet wird, um durch L in die Kolonne zu steigen. Aus E gehen die unkondensierten Gase durch ein Rohr v′ in die Feuerstelle g, wo der Schwefelwasserstoff u. s. w. verbrennt. Das sich in K′ und K″ ausscheidende Ammoniumsulfat wird in das mit doppeltem Boden versehene Abtropfgefäss Y gebracht; die Mutterlauge sammelt sich in M an.

Litteratur: *Fleck*, Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen. — *Lunge*, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. *(Bolley)*.

INDUSTRIE DER FETTE UND ÖLE.

Allgemeines. Als Fette im weitesten Sinne sind zu verstehen die in der Natur, im Pflanzen- und Tierreiche, vorkommenden Gemische von Aethern der verschiedenen „Fettsäuren" einerseits, des Glycerins und (beim Wollfett und den Wachsarten) einiger hochmolekularen einwertigen Alkohole andrerseits.

Die eigentlichen Fette sind Glyceride; sie lassen sich nach der Konsistenz einteilen in flüssige Fette oder Oele, und feste Fette. Die Ester der einwertigen Alkohole finden sich einerseits in den Wachsarten, andrerseits (neben Glyceriden) im Wollfett.

Von Säuren sind in diesen Fetten, meist in Form der Aether, aber auch teilweise frei enthalten:

1. Säuren $C^nH^{2n}O^2$.

$C^4H^8O^2$ Buttersäure; $C^5H^{10}O^2$ Isovaleriansäure; $C^6H^{12}O^2$ Capronsäure (Isobutylessigsäure); $C^8H^{16}O^2$ Caprylsäure; $C^9H^{18}O^2$ Pelargonsäure; $C^{10}H^{20}O^2$ Caprinsäure; $C^{12}H^{24}O^2$ Laurinsäure; $C^{14}H^{28}O^2$ Myristinsäure; $C^{15}H^{30}O^2$ Isocetinsäure; $C^{16}H^{32}O^2$ Palmitinsäure; $C^{17}H^{34}O^2$ Datursäure; $C^{18}H^{36}O^2$ Stearinsäure; $C^{20}H^{40}O^2$ Arachinsäure; $C^{21}H^{42}O^2$ Medullinsäure; $C^{22}H^{44}O^2$ Behensäure; $C^{24}H^{48}O^2$ Lignocerinsäure; $C^{24}H^{48}O^2$ Carnaubasäure; $C^{25}H^{50}O^2$ Hyaenasäure; $C^{27}H^{54}O^2$ Cerotinsäure; $C^{30}H^{60}O^2$ Melissinsäure; $C^{64}H^{128}O^2$ Theobrominsäure.

2. Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$.

$C^5H^8O^2$ Tiglinsäure; $C^{16}H^{30}O^2$ Hypogaeasäure; $C^{16}H^{30}O^2$ Physetölsäure; $C^{18}H^{34}O^2$ Oelsäure; $C^{19}H^{36}O^2$ Döglingsäure; $C^{22}H^{42}O^2$ Eruca- oder Brassicasäure.

3. Säuren $C^nH^{2n-4}O^2$.

$C^{17}H^{30}O^2$ Elacomargarinsäure; $C^{18}H^{32}O^2$ Linolsäure.

4. Säuren $C^nH^{2n-6}O^2$.

$C^{18}H^{30}O^2$ Linolensäure; $C^{18}H^{30}O^2$ Isolinolensäure.

5. Säuren (Oxysäuren) $C^nH^{2n-2}O^3$.

$C^{18}H^{34}O^3$ Ricinolsäure; $C^{18}H^{34}O^3$ Ricinisolsäure; $C^{18}H^{34}O^3$ Rapinsäure.

Von Alkoholen sind nachgewiesen:

1. Dreiwertiger Alkohol.

$C^3H^8O^3$ Glycerin.

2. Einwertige Alkohole der Fettreihe.

$C^{16}H^{34}O$ Cetylalkohol (Aethal); $C^{18}H^{38}O$ Octadekylalkohol; $C^{27}H^{56}O$ Cerylalkohol; $C^{27}H^{56}O$ Isocerylalkohol; $C^{30}H^{62}O$ Myricylalkohol (Melissylalkohol).

3. Cholesterine.

$C^{26}H^{44}O$ Cholesterin; $C^{26}H^{44}O$ Isocholesterin; $C^{26}H^{44}O$ Phytosterin.

Die Fettsäuren, die oben angeführt sind, beteiligen sich in sehr verschiedenem Masse an der Zusammensetzung der Fette. Fettsäuren mit unpaarer Kohlenstoffzahl sind meist nur einem einzigen, speziellen Fette enthalten und bei den Fettsäuren mit paarem Kohlenstoffgehalt überwiegen ganz bedeutend der Quantität nach Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, bei trocknenden Oelen „Leinölsäure" (das Gemenge von Linol-, Linolen- und Isolinolensäure); es bestehen die meisten Fette aus Mischungen der Glyceride dieser Fettsäuren, neben denen die eventuell vorhandenen sonstigen Glyceride gänzlich zurücktreten. Die frischen Fette enthalten nur die neutralen Glyceride, z. B. Tristearin $C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3$; Mono- und Diglyceride kommen nicht in der Natur vor; freie Fettsäuren finden sich nur in alten, ranzig gewordenen Fetten, in denen die Glyceride durch Fermentwirkung in Glycerin und freie Säuren zerfallen sind.

Die Konsistenz der Fette wird durch die verschiedenen Mengenverhältnisse der einzelnen darin vorkommenden Glyceride bedingt: Stearin (= Tristearin) und Palmitin (= Tripalmitin) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, Oleïn (= Trioleïn) ist flüssig. Je nachdem nun Stearin und Palmitin oder Oleïn vorwiegt, ist das betreffende Fett fest oder flüssig, d. h. zu den festen Fetten oder den fetten Oelen zu rechnen.

Bezüglich der Eigenschaften der Fette sei noch erwähnt, dass sie in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, dagegen in Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich sind. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen zerfallen sie unter Bildung von Acroleïn ($CH^2=CH.COH$), das sich durch seinen unangenehmen Geruch bemerkbar macht.

Durch Alkalien werden die Fette verseift, wobei z. B. nach

$$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + 3KOH = C^3H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{35}O^2K$$

Glycerin und Seife entsteht. Erhitzt man Fette mit Schwefelsäure oder überhitztem Wasserdampf, so entstehen neben Glycerin die freien Fettsäuren, in obigem Falle nach

$$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + 3H^2O = C^3H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{36}O^2$$

freie Stearinsäure. Von diesen Umsetzungen wird technisch in der Seifen- und Stearinindustrie, sowie behufs Gewinnung von Glycerin Gebrauch gemacht, wie gezeigt werden soll. Doch soll noch vorher über die Einteilung der Fette, ihre Gewinnung und ihre Untersuchung gesprochen werden.

Einteilung der Fette. Hier können wir natürlich unterscheiden nach der Abstammung zwischen Tier- und Pflanzenfetten; dann haben wir gesehen, dass nach der Konsistenz zwischen festen Fetten und flüssigen Oelen zu unterscheiden ist. In der Mitte zwischen letzteren beiden stehen die halbweichen Fette: die Butter- und Schmalzarten. Bei dem pflanzlichen Oelen haben wir trocknende und nicht trocknende Oele zu unterscheiden; ferner sind bei der Zusammenstellung ausser den eigentlichen Fetten noch die Wachsarten und die cholesterinhaltigen Wollfette zu berücksichtigen. Wir haben also zusammenzufassen

1. eigentliche Fette:
 - A. Tierfette;
 - B. Pflanzenfette:
 - a. feste Fette;
 - b. nicht trocknende Oele;
 - c. trocknende Oele.
2. Cholesterinäther.
3. Wachsarten.

Eigentliche Fette. Von tierischen Fetten sind zunächst als feste Fette zu erwähnen: Talg oder Unschlitt von Rind und Schaf und Schweineschmalz vom Schwein. Beide enthalten Tripalmitin und Tristearin neben Trioleïn. Letzteres ist im Schweineschmalz in grösserer Menge enthalten, daher die schmalzartige Konsistenz. Schweineschmalz kommt in grossen Mengen aus Nordamerika zu uns (meist in verfälschtem Zustand). Dann ist an das Knochenfett zu erinnern, dessen Gewinnung bereits früher (vgl. pag. 594) besprochen wurde. Ferner sind hier anzuführen die Thrane, die flüssigen durch Auskochen von Fischresten erhaltenen Fette der Fische (auch der Walfische, Walrosse und Robben), die neben Trioleïn das Glycerid der Physetölsäure enthalten. (Unter Leberthran versteht man das aus der Leber des

Dorsches, Gadus callarias, und des Stockfisches, Gadus morrhua, gewonnene Fett, das medizinische Bedeutung besitzt.)

Beginnen wir bei Aufzählung der pflanzlichen Fette mit den festen Fetten, so sind als technisch wichtig anzuführen: Kokosfett, aus den trocknen Fruchtkernen (Coprah) der Kokosnuss, der Frucht der Kokospalme (Cocos nucifera und C. butyracea) gewonnen; besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und flüchtigen Fettsäuren; wird im Gegensatze zu den übrigen Fetten von konzentr. Natronlauge in der Kälte verseift. Palmfett (Palmöl) aus dem Fruchtfleische der Oelpalme, Elaeis guineensis, gewonnen, aus Palmitin und Oleïn neben freier Palmitinsäure bestehend. Palmkernöl, aus den Samen der Oelpalme dargestellt; enthält Stearin, Palmitin, Myristin, Laurin etc. und häufig viel freie Fettsäure. Japanwachs, zu den eigentlichen Fetten zu rechnen; wird aus den Früchten japanischer Rhusarten gewonnen. Chinesischer Talg; stammt aus den Samen des chinesischen Talgbaums, Stillingia sebifera. Mahwabutter (Illipeöl, Bassiaöl), aus den Samen der Bassia longifolia und latifolia. Kakaobutter aus den Kakaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao, findet für kosmetische Zwecke Verwendung.

Von nicht trocknenden Oelen ist zunächst das Olivenöl zu erwähnen. Wird erhalten aus den Früchten des Oelbaums, der Olea europea; beim Pressen in der Kälte erhält man die „Speiseöle“, von denen das Oel der ersten Pressung als „Jungfernöl“ bezeichnet wird. Die Pressrückstände (sanza) liefern bei Extraktion mit Schwefelkohlenstoff die „Sulfuröle“, die in der Seifenindustrie verwendet werden. Gegohrene Oliven liefern das freie Säuren enthaltende „Türkischrotöl“ oder „Tournantöl“, das in der Färberei Verwendung findet. Das Olivenöl enthält neben Stearin, Palmitin etc. ca. 70 % Oleïn, auch etwas Linoleïn. Dann sind anzuführen: „Rüböl“ und zwar Colza- oder Kohlsaatöl von Brassica campestris, Rapsöl von Brassica Napus und Rübsenöl von Brassica Rapa; enthält neben Stearin die Glyceride der Erucasäure und Rapinsäure; findet zur Beleuchtung und als Schmiermittel Verwendung. Mandelöl („Süssmandelöl“ im Gegensatz zu „Bittermandelöl“); aus den Samen der süssen und bittern Mandeln von Prunus amygdalus gewonnen. Ricinusöl (Kastoröl), aus den Früchten des Ricinus communis; enthält (neben Stearin) das Glycerid der „Ricinölsäure“ (Ricinolsäure und Ricinisolsäure); findet besonders zur Herstellung von Türkischrotöl (Ricinusölschwefelsäure) Verwendung. Sesamöl, aus den Samen von Sesamum indicum. Erdnussöl, aus den Früchten der Arachis hypogaea. Baumwollsamenöl (Cottonöl) aus den Samen der

Baumwolle, Gossypium sp.; zur Darstellung von Schmierseife und zur Verfälschung von Schweinefett, Margarin etc. benutzt.

Zu den trocknenden Oelen gehören neben dem Leinöl, aus den Samen des Flachses, Linum usitatissimum, Hanföl, aus den Früchten der Cannabis sativa, Nussöl, aus den Samen der Iuglans regia, Mohnöl, aus den Samen von Papaver somniferum, Sonnenblumenöl, aus den Samen von Helianthus annuus, Madiaöl, aus den Samen der Madia sativa. Sie enthalten, neben andern Glyceriden, das „Linoleïn", das Glycerid der Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure, und besitzen (besonders das Leinöl) in Folge dieses Gehaltes die Fähigkeit, an der Luft zu durchsichtigem Harze einzutrocknen. Diese Glyceride, wasserstoffarmer Säuren, nehmen an der Luft Sauerstoff auf und gehen allmählich in festes „Linoxyn" über, in dem Oxysäuren, z. B. Tetraoxystearinsäure, enthalten sind. Das Trocknen lässt sich durch Kochen beschleunigen; kocht man unter Zusatz von Bleiglätte, Mennige oder borsaurem Manganoxydul, so entstehen Blei- und Mangansalze, die die Sauerstoffaufnahme, d. h. das Trocknen begünstigen. (Leinöls. Blei und Mangan, resp. ihre Lösungen in Leinöl oder Terpentinöl bilden die sog. Siccative.) Eingedicktes Leinöl dient zur Erzeugung der Buchdruckfarben; mit Oxyden gekochtes Oel ist der Firniss („Oelfirniss" genannt im Gegensatz zu den durch Lösen von Harzen in Terpentinöl, Weingeist oder Benzin hergestellten „Lackfirnissen" oder „Lacken"). Die Leinölfirnisse liefern mit festen Stoffen gemengt die sog. Oelkitte. Leinöl findet auch Verwendung zur Herstellung von Wachstuch (mit Leinölfirniss überzogene Zeuge) und von Linoleum (wesentlich eingekochtes Leinöl und Korkpulver auf Zeuge aufgetragen).

Cholesterinäther. Cholesterine finden sich als Bestandteile tierischer und pflanzlicher Fette: die vegetabilischen Oele, mit Ausnahme des Olivenöls, erhalten beträchtliche Mengen von Phytosterin, ebenso das Butterfett; Cholesterin findet sich namentlich in den Leberthranen und im Wollfett (neben Isocholesterin) in grösserer Menge. Nach *Liebreich* sind Cholesterinfette in allen Keratingeweben (Horn, Haaren etc.) nachzuweisen. Da nun der Wollschweiss, der das Wollhaar immer begleitet, 20—80 % vom Gewichte der Wolle beträgt, hat er die Industrie und die Chemiker (seit *Vauquelin* und *Chevreul*) schon länger beschäftigt und seien der Industrie desselben, bei der neuerdings die vorhandenen Cholesterinäther auch ihre Rolle spielen, einige Worte gewidmet.

Der Wollschweiss ist ein Gemenge von Stoffen, die als Sekrete zahlreicher in der Haut liegender Drüsen zu betrachten sind, mit

von aussen oder zufällig hineingekommenen Stoffen, z. B. Staub. Weicht man rohe Wolle einige Zeit in Wasser ein, so entsteht eine trübe, milchige, schäumende Flüssigkeit, während die Wolle den grössten Teil der Schweissbestandteile abgiebt. Diese lösen sich z. T. im Wasser, z. T. sind sie nur suspendiert. Der gelöste Teil besteht zum grössten Teile aus fettsaurem Kali (neben Kali- und Kalksalzen), der suspendierte Teil neben Sand etc. aus unverseiftem Fett, das in der Seifenlösung neben anderen organischen Stoffen emulgiert ist. Das Fett ist, nach *Hartmann* und *Schultze*, ein Gemenge von Cholesterin, Cholesterinäthern und Isocholesterin. *Schultze* wies durch Verseifung mit alkalischer Kalilauge in dem in Alkohol löslichen Anteile den Essigsäure- (und vielleicht Buttersäure-)äther des Cholesterins nach; der in Alkohol unlösliche Anteil besteht aus Cholesterinäthern höher molekularer Fettsäuren und den entsprechenden Isocholesterinäthern.

Dieses Wollfett muss nun vor der weiteren Verarbeitung der Wolle entfernt werden, was durch das Waschen der Wolle jetzt meist in eigenen Etablissements erfolgt, da durch das früher übliche Waschen im Kleinen viel wertvolle Stoffe verloren gingen. Es zerfällt die Operation in zwei Teile: die Vorwäsche (das Entschweissen), bei dem nur die Hauptmasse der in Wasser löslichen Unreinigkeiten, nicht aber das Fett des Wollschweisses entfernt werden soll und die auch am lebenden Tiere (als sog. Rückenwäsche) ausgeführt werden kann, und in die eigentliche Fabrikwäsche, deren Zweck die Entfernung der fettigen in Wasser unlöslichen Teile des Wollschweisses ist. Letztere zerfällt wieder in das Einweichen, die eigentliche Wäsche und das Ausspülen; verwendet wird beim Waschen Seifenlösung. Die aus der hiebei benutzten Waschmaschine (dem Leviathan) abfliessenden Wässer bestehen aus einer Emulsion des eigentlichen Wollfettes in dem zum Waschen benutzten Seifenwasser, ausserdem freiem Alkali, Sand und Schmutz.

Wie diese Schweisswässer auf Potasche verarbeitet werden, ist bereits (pag. 475) erörtert. Dann ist auch dort gesagt, dass man durch Zusatz von Säuren die emulgierende Wirkung der Seifen aufheben und dadurch das rohe Wollfett abscheiden kann. In neuerer Zeit werden nun aus diesem rohen Wollfett die Cholesterinäther geschieden und als Lanolin und Adeps lanae als Salbenkörper für medizinische und kosmetische Zwecke in den Handel gebracht. Ueber deren Darstellung kurz Folgendes!

Um aus dem rohen Wollfett Lanolin herzustellen, wird es mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien emulgiert und diese Emulsion von Cholesterinäthern in Seifenlösung der Centrifugierung unterworfen. Man

erhält eine untere, die ursprünglichen Fettsäuren und Fette als Seifen enthaltende Lösung und eine obere, als Rahm abfliessende Schicht, welche die Cholesterinäther enthält. Dieses Rohlanolin wird wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und gewaschen; dann mit Chlorcalcium oder Marmorkalk (behufs Ueberführung der noch anhaftenden Seifen in unlösliche Kalkseifen) behandelt und die vom Wasser befreite Mischung schliesslich mit siedendem Aceton extrahiert. Dies löst nur die Cholesterinäther und hinterlässt sie beim Abdestillieren als fettartige Masse, die durch Einkneten von 25 % Wasser in den Salbenkörper, das sog. Lanolin, verwandelt wird.

Der Adeps lanae wird durch einen Schlämmprozess gewonnen, dem der aus dem Wollwaschwasser gewonnene „Suinter“ unterworfen wird. Das von den Waschmaschinen ablaufende Waschwasser wird zunächst von Thon, Sand und Wollfasern befreit und dann in grossen Behältern mit saurer Chlorcalciumlösung gefällt. Hiedurch erfolgt Abscheidung des Suinter, eines Gemenges von Schmutz mit Erdalkaliseifen und niedriger oder höher schmelzenden Wollfetten. Dieser Suinter wird nun der Schlämmung unterworfen, wobei das spezifisch leichtere Wollfett vom Wasser mitgeführt wird. Aus dem erhaltenen Schlämmwasser wird das Wollfett extrahiert und zwar in einem Apparate, den es von oben nach unten passiert, während das Extraktionsmittel (Benzin oder Aether) entgegen steigt. Das Extraktionsmittel nimmt das Wollfett auf und hinterlässt es beim Verdunsten als fettige bei 30—36° schmelzende Masse.

Die Cholesterinäther unterscheiden sich von den eigentlichen Fetten dadurch, dass sie von wässerigen Alkalien nicht verseift werden, sondern erst durch alkoholisches Kali bei höherer Temperatur. Auf diese Schwerverseifbarkeit ist die für Lanolin und Adeps lanae wichtige Eigenschaft zurückzuführen, dass sie nicht ranzig werden, was für ihre Verwendung als Salbenkörper ins Gewicht fällt.

Wachsarten. Wie das Wollfett sind auch die Wachsarten nicht Glyceride, sondern Aether einwertiger Alkohole, die hier der Fettreihe angehören. Das Pflanzenreich liefert uns hauptsächlich das Carnaubawachs, den Ueberzug der Oberfläche der Blätter der Wachspalme, der Copernicia cerifera, das vornehmlich aus Cerotinsäure-Myricyläther $C^{27}H^{53}O^{2}.C^{30}H^{61}$ besteht und in Brasilien als Kerzenmaterial Verwendung findet. Das Tierreich liefert uns neben dem Insektenwachs oder chinesischen Baumwachs, das von dem auf der chinesichen Esche, Fraxinus chinensis, lebenden Coccus ceriferus, einer Schildlaus, produziert wird und aus fast reinem Cerotinsäurecerylläther, $C^{27}H^{53}O^{2}.C^{27}H^{55}$, besteht, und dem später zu

erwähnenden Cochenillewachs, das Bienenwachs und den Walrat, deren Bedeutung als Kerzenmaterial bereits früher besprochen wurde.

Das Bienenwachs ist ein Produkt des Verdauungsprozesses der Biene, Apis mellifica, und wird von ihr zum Aufbau ihrer Waben benutzt. In reinem Zustande ist es völlig weiss, wird aber durch Berührung mit Honig und Blütenstaub gefärbt. Das natürliche gelbe Wachs wird daher durch Umschmelzen und Bleichen gereinigt, in der Regel durch Bleichen des in Bänder übergeführten, mit Wasser besprengten Wachses an der Sonne. Auch Wasserstoffsuperoxyd, sowie chromsaures Kali und Schwefelsäure werden verwendet; Chlor dagegen macht das Wachs spröde und veranlasst, da es wohl mit dem Wachse sich verbindet, beim Brennen der Kerzen Salzsäureentwicklung. Das gebleichte Wachs (Fp. 63—64°) ist in der Kälte spröde, in der Wärme plastisch und schweissbar. Seine Hauptbestandteile sind Palmitinsäuremyricyläther (Myricin), $C^{16}H^{31}O^{2}.C^{30}H^{61}$, und Cerotinsäure, $C^{27}H^{54}O^{2}$. Wird ausser zur Kerzenfabrikation zum Wichsen und Glänzendmachen von Möbeln, Böden u. s. w. benutzt und unterliegt vielfachen Verfälschungen, z. B. mit Stearin, Paraffin und Ceresin.

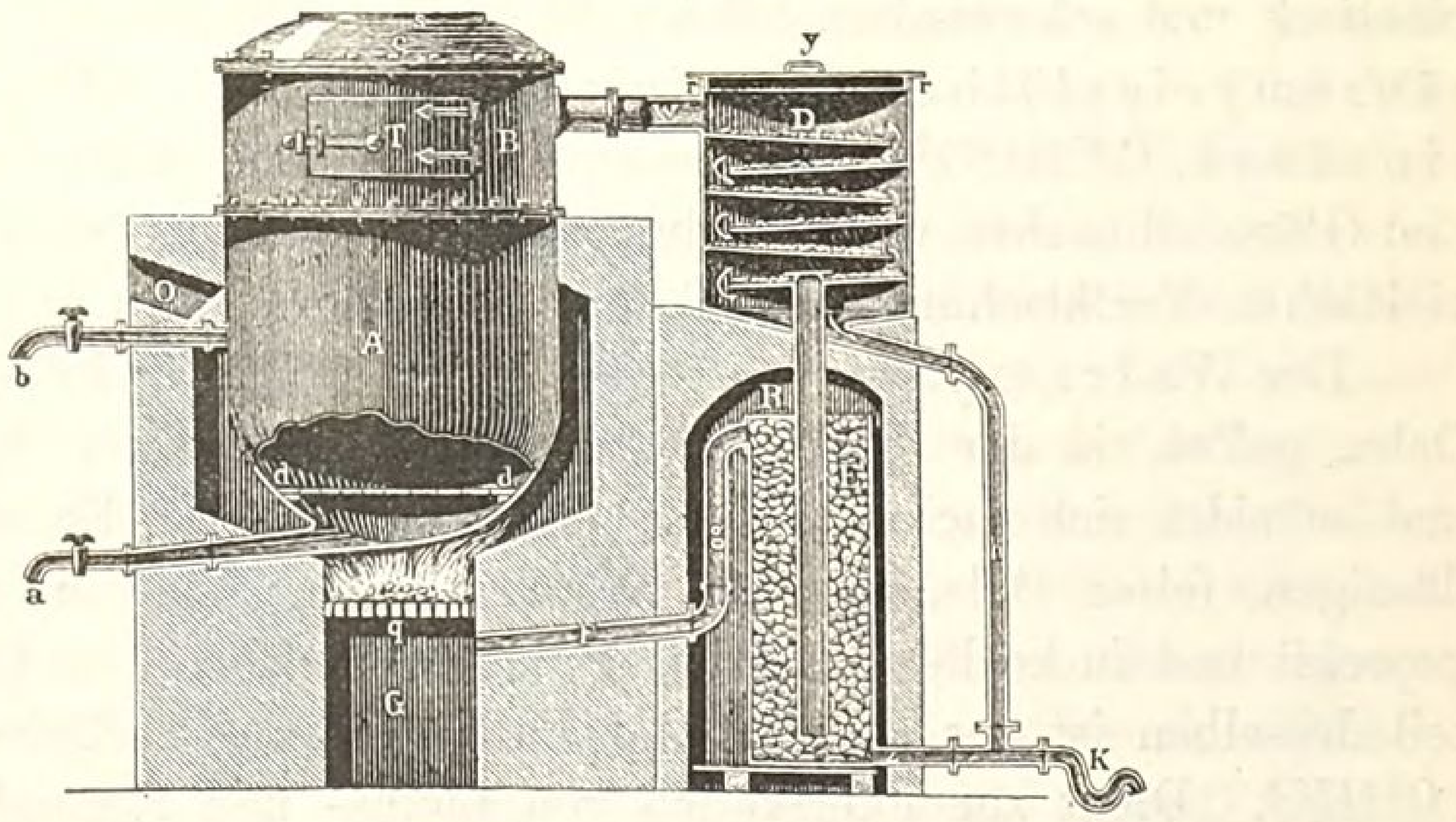
Der Walrat (Sperma Ceti, Cetaceum) findet sich, in fetten Oelen gelöst, in der Kopfhöhle des Potwals, Physeter macrocephalus, und scheidet sich nach dem Tode beim Erkalten aus. Er wird von dem flüssigen, fetten Oele, dem sog. Walrat- oder Spermacetiöl, abgepresst und in kochendem Wasser umgeschmolzen. Der Hauptbestandteil desselben ist das Cetin, der Palmitinsäure-Cetyläther, $C^{16}H^{31}O^{2}.C^{16}H^{33}$. Dient zur Fabrikation von Luxus- und Normalkerzen.

Gewinnung der Fette. Die Gewinnung der Cholesterinfette und der Wachsarten ist, soweit erforderlich, bereits erwähnt; es erübrigt uns noch, die Gewinnung der eigentlichen Fette zu besprechen. Es kommen hiefür, je nach der Natur des Rohmaterials, Ausschmelzung, Pressung und Extraktion in Betracht.

Durch Ausschmelzen werden gewonnen die tierischen, in Bindegewebe eingelagerten Fette. Sie werden aus dem zerkleinerten Rohtalg durch Ausschmelzen über freiem Feuer (trockne Schmelze) oder über freiem Feuer unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (nasse Schmelze) oder mittelst Dampf gewonnen. Ausschmelzen über freiem Feuer, bei dem das Fett z. T. abgeschöpft, z. T. durch Auspressen der zurückbleibenden häutigen Massen, der „Griefen“, gewonnen wird, ist immer mit dem Auftreten unerträglichen Geruches verbunden, es sind deshalb an den Talgschmelzkesseln Vorrichtungen anzubringen, bei denen die entstehenden Dämpfe (am besten durch Ein-

leiten in die Feuerung) unschädlich gemacht werden. Am häufigsten wird in neuerer Zeit der Talg durch Ausschmelzen über freiem Feuer unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Auch hier ist für Verbrennung der Dämpfe zu sorgen. Die Abbildung Fig. 125 *(Muspratt)* zeigt einen von *Vohl* konstruierten Schmelzkessel. Es besteht aus einem gusseisernen Kessel, der oben eine weite, durch eine Glimmerplatte (zur Beobachtung der im Innern des Kessels stattfindenden Vorgänge) verschlossene Oeffnung besitzt. Die Thüre T dient zum Einfüllen des Rohtalges und nach Beendigung der Operation zur Entleerung der auf der Siebplatte d d (nach Ablassen des Fettes durch Hahn b und der sauren Flüssigkeit durch Hahn a) hinterbleibenden Griefen. Die während des Schmelzens entwickelten Dämpfe treten durch das Rohr W in den

Fig. 125.



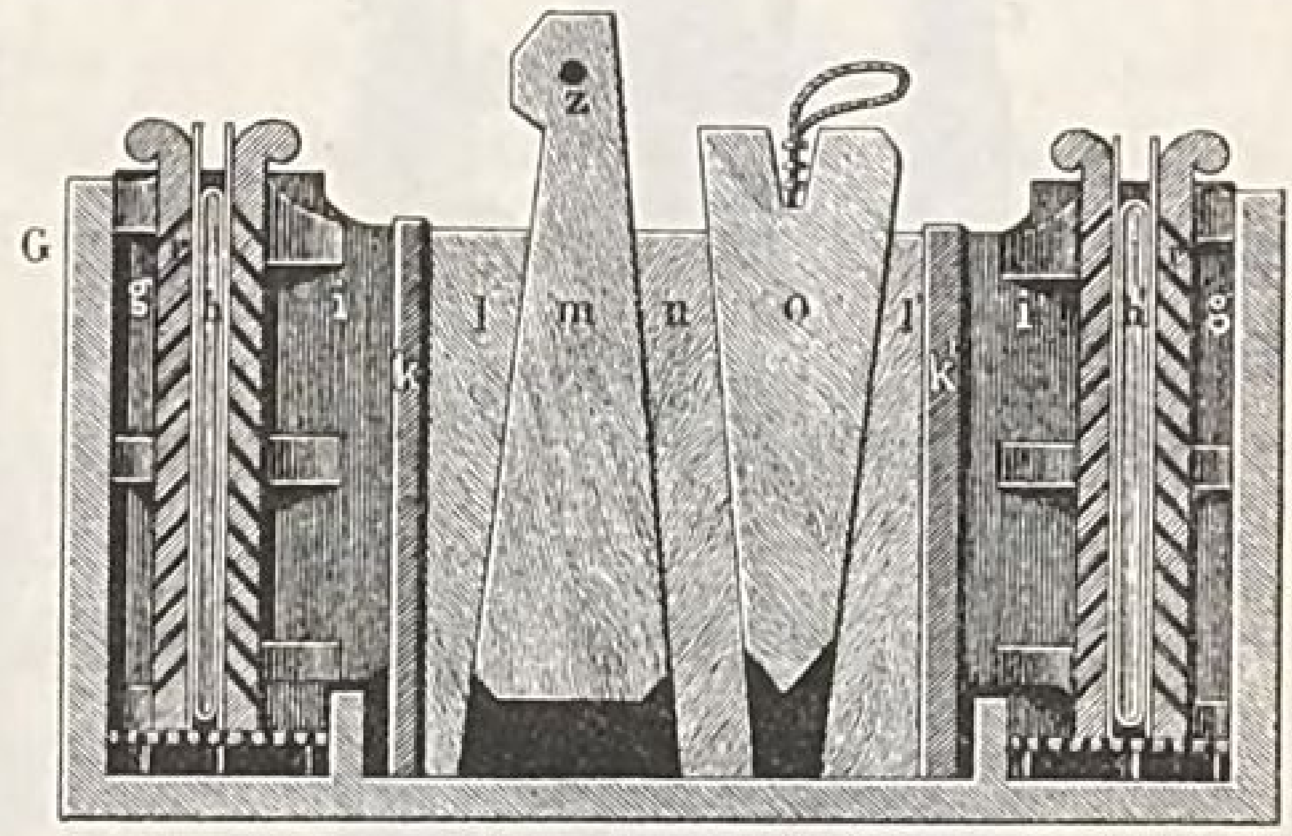
aus inwendig geteertem Holz gefertigten Kondensator D, auf dessen geneigt liegenden Flächen Kalkhydrat ausgebreitet ist. Das hier kondensierte Wasser fliesst durch das Rohr h ab; durch die bei K angebrachte Krümmung wird ein Wasserverschluss gebildet und damit ein Austreten der Dämpfe verhindert. Die in D nicht kondensierten Dämpfe treten durch das Rohr R in den Bleicylinder E, der mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthält, um endlich durch das Rohr g F in den unter dem Feuerrost q befindlichen Raum G zu strömen, wo sie durch den Zug des Schornsteins angesogen und beim Durchstreichen durch das Feuer verbrannt werden. Durch Fuchs O ziehen die Feuergase nach dem Schornstein ab. — Das Ausschmelzen mit Dampf ist besonders in Amerika üblich.

Zum Läutern des ausgeschmolzenen Talges wird derselbe, wenn nötig, mit Wasser, Salzwasser oder verdünnter Schwefelsäure umgeschmolzen.

Durch Auspressen werden die fetten pflanzlichen Oele der Samen und Früchte gewonnen. Es werden die Samen zunächst in Stampfwerken, Walzwerken oder Kollergängen zerkleinert und gelangen dann zur Presse. Handelt es sich um Darstellung rein und mild schmeckender Oele, so werden die Samenmassen direkt in die Presse gebracht und kalt gepresst; der Rückstand wird dann erwärmt und einer zweiten Pressung unterworfen. Das ohne Erwärmen gewonnene Pressprodukt heisst kalt geschlagenes Oel; das Oel, das bei der ersten Pressung ausfliesst und das beste ist, heisst Jungfernöl. Die Samen, bei deren Oelen der Geschmack nicht in Frage kommt, werden schon vor der ersten Pressung erwärmt. Als Pressen werden in kleineren Oelmühlen meist die Keilpressen, in grösseren Betrieben meist hydraulische Pressen verwendet.

Eine Keilpresse (unter Weglassung des zugehörigen Rammwerkes) zeigt Fig. 126 *(Muspratt)*. Sie besteht aus einem starken gusseisernen Kasten, der durch Verankerungen noch verstärkt ist. An beiden Enden desselben sind die beweglichen Pressplatten gg eingesetzt, zwischen die der mit dem Pressgut gefüllte Sack h gelegt wird. Es wird jetzt zunächst der Lösekeil m an einem Seile in der gezeichneten Stellung aufgehängt. Dann werden auch die Keile l n in ihre Lage gebracht und schliesslich der Treibkeil o zwischen die übrigen geklemmt. Lässt man nun das Rammwerk auf den Keil o wirken, so wird dieser immer tiefer zwischen die anderen eingepresst und übt einen allmählich steigenden Druck auf die Pressplatten aus. Das Oel fliesst durch die Oeffnungen der Platten und wird in einem Gefässe aufgefangen. Fliesst kein Oel mehr aus, so stellt man ab und giebt mit einer andern Ramme einige Schläge auf den Lösekeil. Dieser wird in den frei gebliebenen Raum hinabgetrieben, so dass die übrigen Keile frei werden.

Fig. 126.



In Fig. 127 und 128 *(Muspratt)* ist sodann eine hydraulische Presse und zwar eine sog. Topfpresse abgebildet. A ist der Presscylinder, B der Kolben, C die beiden Säulen und D der Presskopf. Der untere Trog E ist auf dem Presskolben B befestigt und wird durch zwei an seine Flantschen geschraubte Gabeln längs der Säulen geführt. Der obere Trog E ist ebenfalls mit solchen Lappen versehen, welche an den

vorspringenden Flantschen der Gleitstücke F befestigt sind. Beim Niedergehen werden die letzteren durch die an den Säulen angebrachten Ringe C' aufgehalten. Die Samenkasten G und G' liegen auf den Platten H und H', welche ebenfalls mit den Gleitstücken F und F' verbunden sind. Beim Gange der Presse bleiben indessen der Tisch H' und die Stücke F' unbeweglich; die letzteren sind an den Säulen festgeschraubt. Bei offener Presse stehen die oberen Ränder der Tröge E und E' nur sehr wenig unter der Oberfläche der Platten H und H' (Fig. 128) und

Fig. 127.

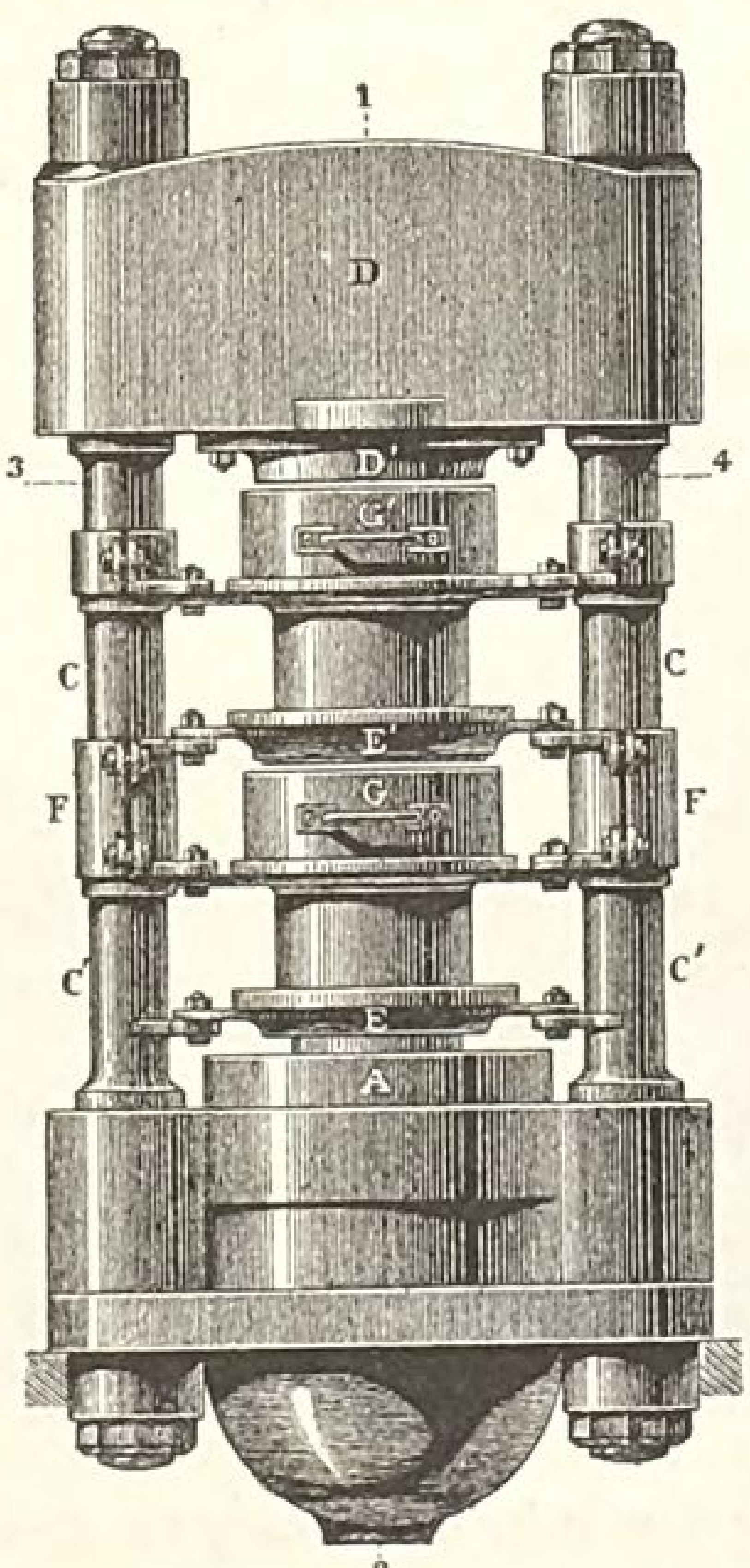
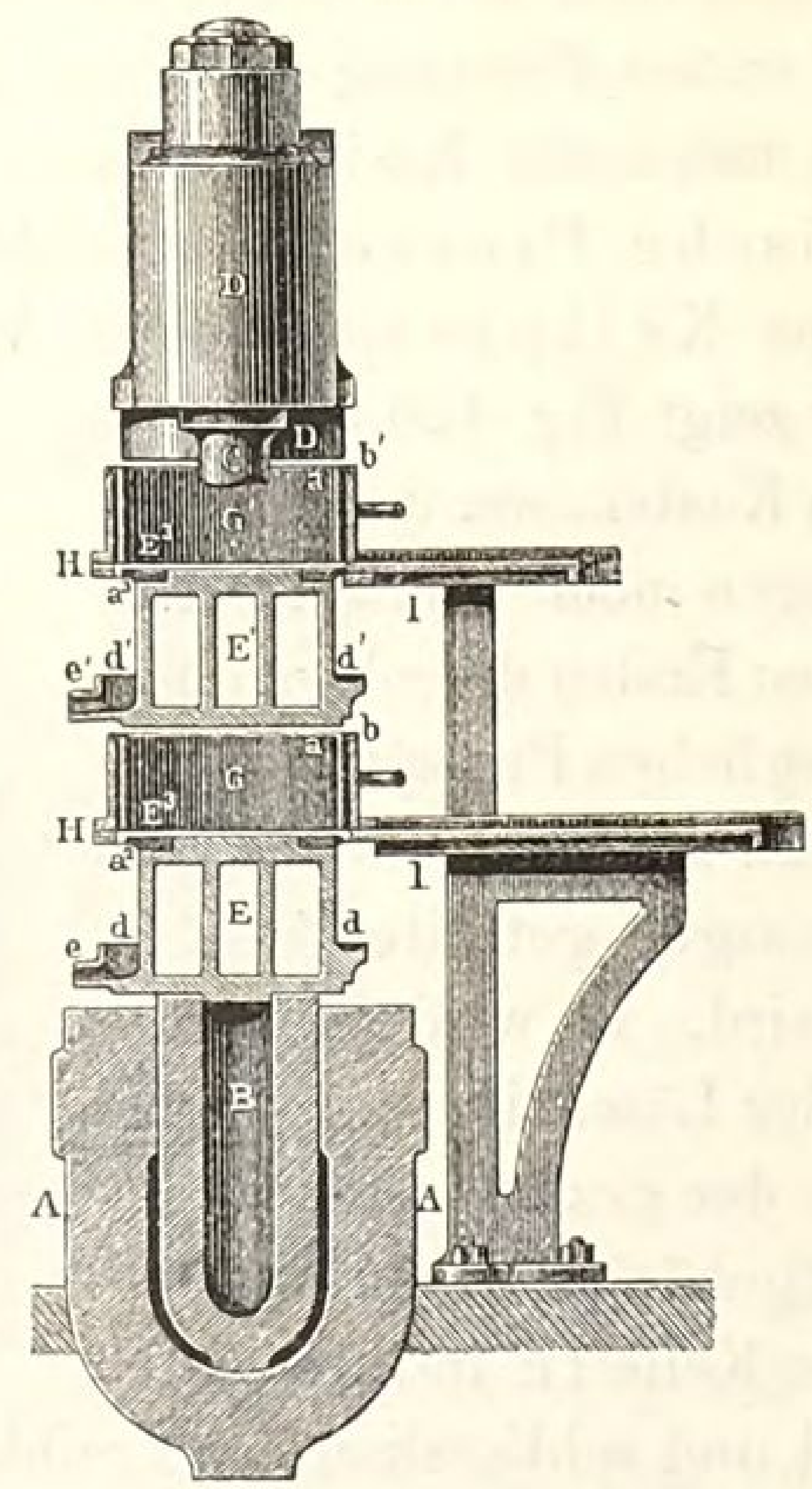


Fig. 128.



sind mit einem schmiedeeisernen Ring E^2 und E^3 versehen, welcher ein wenig vorsteht und eine oder mehrere Reihen feiner Löcher a^2 und a^3 besitzt. Die cylindrischen Samenkasten G und G' sind glatt an der inneren Seite und haben am oberen Rande bei a und a' einige Reihen kleiner Löcher, welche in eine kreisförmige Rinne b und b' ausmünden, von welcher aus etwa acht senkrechte Oeffnungen durch die Wand des Kastens laufen. Beim Gebrauche der Presse bedient man sich zweier Sätze von Samenkasten, so dass der eine Satz in der Presse sich befindet, der andere Satz gefüllt und bereit gehalten wird, um sogleich nach Herausnahme des ersten Satzes in die Presse gebracht zu werden. Die Wirkungsweise der Presse ist nun folgende: Die leeren Kasten G G' werden auf die vor der Presse angebrachten Tische II' gesetzt, deren

Oberfläche mit derjenigen der Tafeln H H' genau auf gleicher Höhe steht; unten in den Kasten wird eine aus Kuhhaaren geflochtene Matte gelegt, dann derselbe mit Samen gefüllt bis zu dem durchlöcherten Rande hinauf und noch eine gleiche Matte darüber gelegt. Die gefüllten Kästen werden sodann in die Presse geschoben in die Lage, wie sie Fig. 128 zeigt; die Pumpe wird in Bewegung gesetzt und treibt den Kolben B in die Höhe, der obere Teil des Troges E dringt in den Kasten G hinein und der Samen wird zwischen diesen und der unteren Fläche des oberen Troges E' zusammengepresst. Sobald die Pressung soweit vorgerückt ist, dass der durch die Füllung dargebotene Widerstand dem Gesamtgewichte der oberhalb befindlichen beweglichen Teile gleichkommt, so werden diese sich ebenfalls in Bewegung setzen; der Trog E' dringt in den Kasten G' hinein und presst die hier befindliche Füllung gegen die feste Platte D'. Wenn der Druck eine gewisse Höhe erreicht hat, fängt das Oel an auszufliessen, einerseits unten durch die Löcher a^2 a^3, andrerseits oben durch die Oeffnungen a a' und die Rinnen b b'; es sammelt sich dasselbe in den Rändern d d' der Tröge und fliesst von hier durch die Ausgüsse e e' in vorgestellte Gefässe. Nach beendigter Pressung wird die Presse gelüftet und es kehren alle Teile in die ursprüngliche Lage zurück. Die Kasten werden herausgenommen, durch frisch gefüllte ersetzt und die Presse wieder in Thätigkeit gebracht.

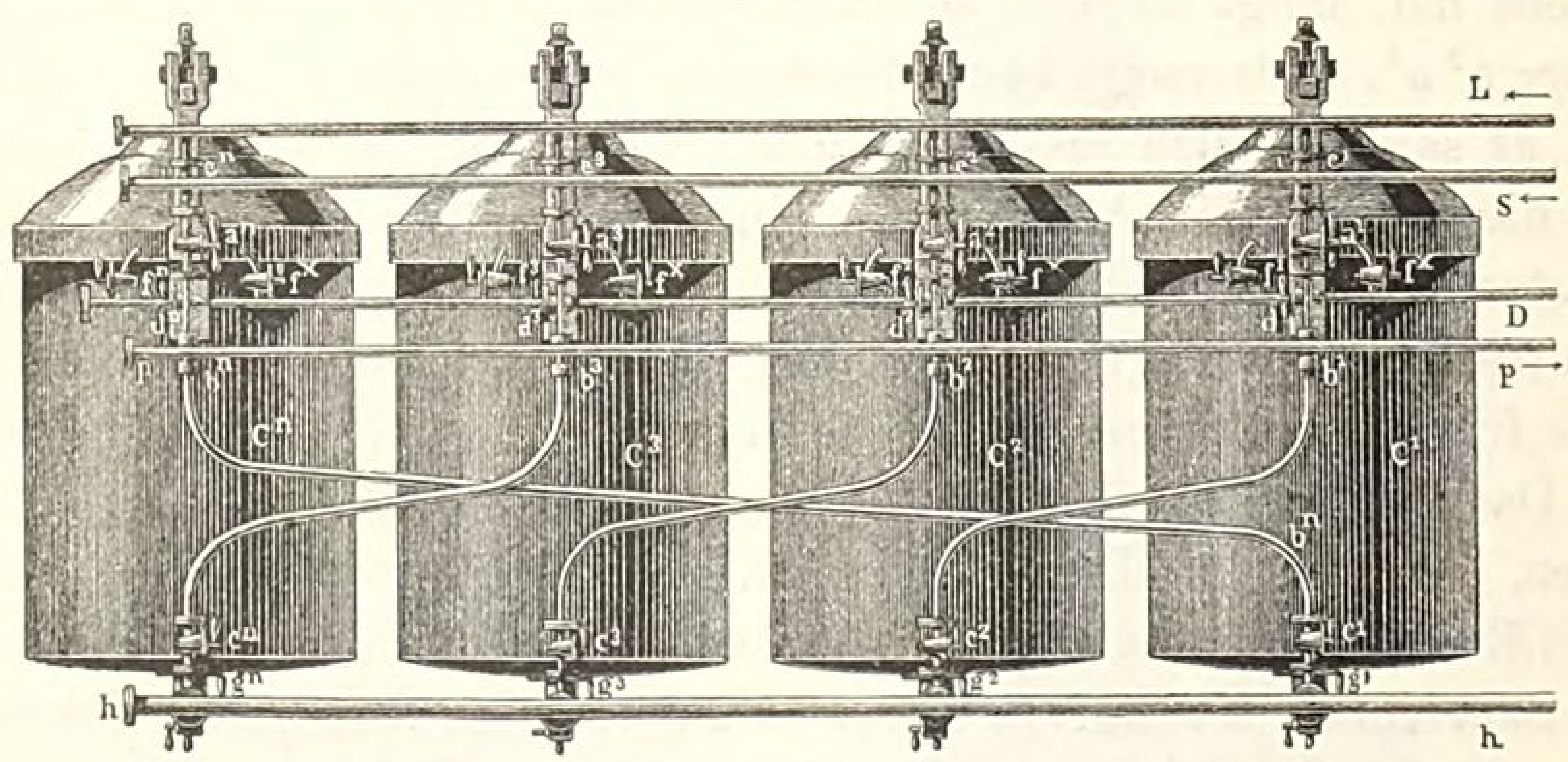
Das Rohöl wird filtriert, um suspendierte Fasern etc. zu entfernen, dann eventuell mit konzentr. Schwefelsäure digeriert, um es durch Entfernung schleimiger und eiweissartiger Stoffe zu raffinieren. Der Säurezusatz ist auf $^3/_4$—$1^1/_2$ % zu beschränken; mehr Schwefelsäure würde die Güte des Oels wieder beeinträchtigen. Es wird die Schwefelsäure mit dem Oel innig gemischt, dann lässt man die gebildeten kohligen Massen sich absetzen, wäscht das Oel zur Entfernung der Säure mit Wasser und Sodalösung und filtriert. — Die beim Abpressen des Oeles bleibenden Presskuchen, die noch beträchtliche Mengen Oel und viel stickstoffhaltige Substanz enthalten, sind ein wertvolles Viehfutter.

Aus diesen Presskuchen kann man aber auch das Oel durch Extraktion gewinnen, wie überhaupt Samen mit geringem Oelgehalt besser durch Extraktion zugute gemacht werden. Zur Extraktion dient, wie *Deiss* in den 50er Jahren vorgeschlagen, Schwefelkohlenstoff, aber auch Benzin und Aehnliches. Die Lösungsmittel sind in gut gereinigtem Zustande zu verwenden, da sonst sehr übelriechende Oele erhalten werden.

Wie Knochen mit Benzin entfettet werden, haben wir (pag. 595)

bereits gesehen; einen von *Heyl* konstruierten Apparat zur Extraktion von Samen und Oelkuchen mit Schwefelkohlenstoff zeigt Fig. 129 *(Muspratt)*. Der Apparat besteht aus vier (oder mehr) untereinander durch Röhrenleitungen kommunicierenden Cylindern aus Eisenblech, welche aussen mit einem Dampfmantel umgeben sind. Im Innern, dicht über dem Boden, ist eine durchlöcherte, mit feinem Drahtgewebe überzogene Platte eingelegt, auf welche die zu extrahierenden Rohstoffe geschüttet werden. Der Cylinder wird nahezu bis zum Rande damit gefüllt, dann wird ein zweiter Siebboden aufgelegt und die obere Oeffnung mittelst eines Deckels, der an einem Kran hängt, luftdicht verschlossen, zu welchem Behufe der Cylinder, wie der Deckel, mit Flantschen versehen sind, zwischen welche ein Hanfkranz zu liegen kommt; die Dichtung erfolgt durch Verschrauben.

Fig. 129.



Sind alle Cylinder C^1 C^2 C^3 C^n mit zerkleinertem Pressgut gefüllt, so wird Schwefelkohlenstoff aus einem höher stehenden Reservoir durch Rohr S in den Cylinder C^2 gelassen, indem man den mit S kommunicierenden Hahn a^1 öffnet. Der Schwefelkohlenstoff fliesst durch Rohr b^1 und tritt durch Hahn c^2 unter den Siebboden des Cylinders C^2, durchdringt die in demselben enthaltene Substanz, erfüllt den Cylinder und fliesst durch Hahn a^2, Rohr b^2 und Hahn c^3 in den Cylinder C^3 und von hier analog nach Cylinder C^n. Von hier fliesst der mit Fett gesättigte Schwefelkohlenstoff durch Hahn d^n und Rohr p in ein zur Aufnahme desselben bestimmtes Reservoir, welches, zur Beschleunigung der Zirkulation der Flüssigkeit im ganzen Apparate, luftleer gemacht ist. Nachdem hier eine dem Inhalte von C^n entsprechende Menge von Fettlösung angekommen ist, wird der Hahn d^n wieder geschlossen, dagegen

a'' geöffnet, wodurch C'' durch Rohr b'' und Hahn c^1 mit dem Cylinder C^1 in Verbindung gesetzt wird.

Nach Erschöpfung des Inhaltes von C^2, welche man aus der mittelst einer in b^2 eingeschalteten Glasröhre erkennbaren Farblosigkeit der austretenden Flüssigkeit ersieht, schliesst man Hahn a^1 und c^2 ab und öffnet statt dessen a^2 und c^3 und lässt so den Schwefelkohlenstoff, nun unter Ausschaltung von C^2, nach C^3, von da nach C^n und C^1. Die Hähne $a^1 a^2 a^3 a^n$ sind, um diese Ausschaltung bewerkstelligen zu können, Zweiweghähne, die bei der einen Stellung S mit b verbinden, aber das Weiterfliessen durch S unterbrechen, während sie in der zweiten Stellung b absperren, dagegen S freimachen.

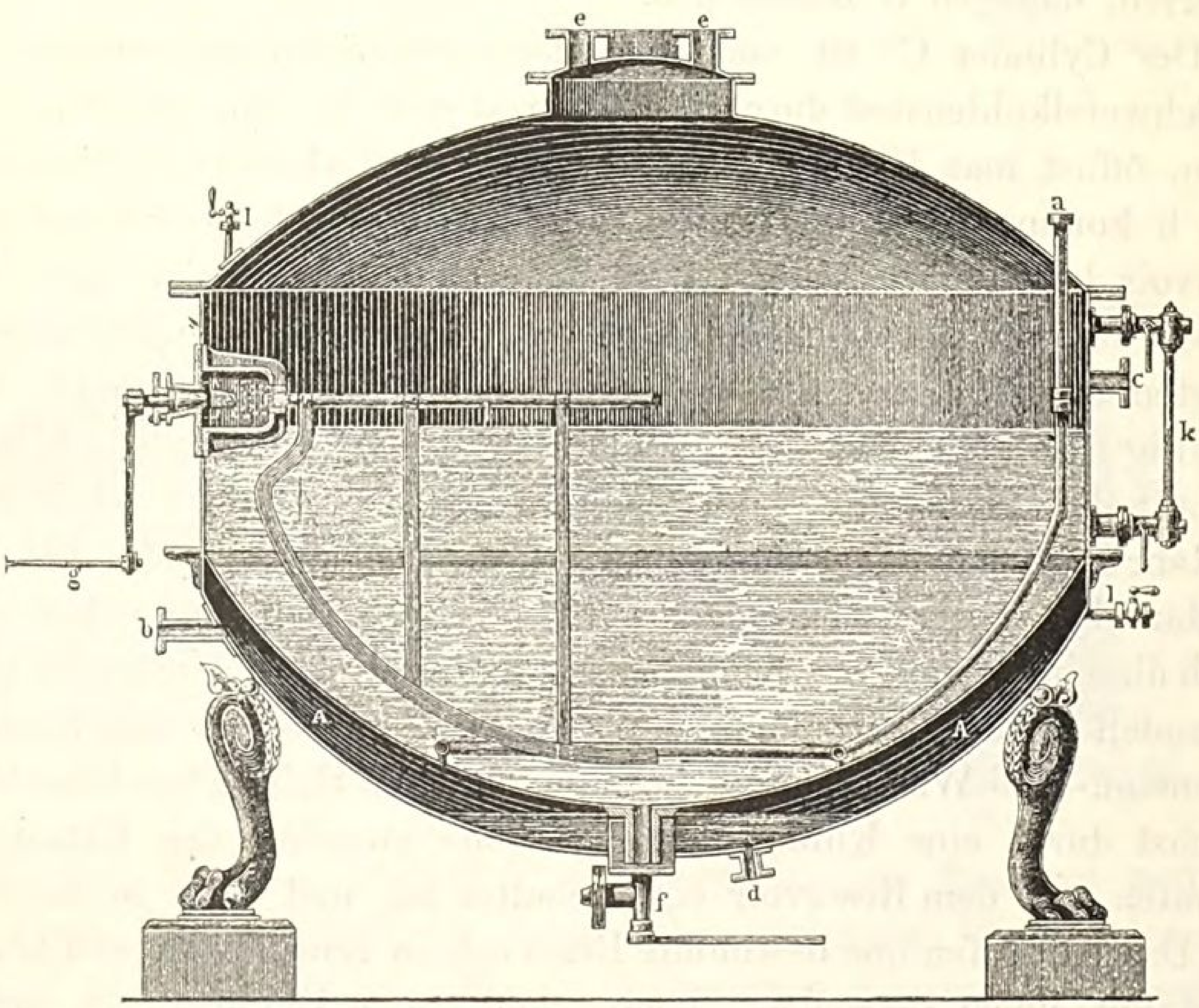
Der Cylinder C^2 ist noch mit flüssigem Schwefelkohlenstoff und von Schwefelkohlenstoff durchtränkter Saat gefüllt. Um ersteren zu entfernen, öffnet man Hahn g^2, der am Boden des Cylinders angebracht mit Rohr h kommuniziert und durch dieses den Schwefelkohlenstoff in ein Reservoir leitet. Der Abfluss wird dadurch befördert, dass man durch Oeffnen des mit Rohr L kommunizierenden Hahns e^2 komprimierte Luft eintreten lässt, die den flüssigen Schwefelkohlenstoff verdrängt. Wenn freiwillig nichts mehr abfliesst, öffnet man unter fortgesetztem Einblasen von Luft die Hähne f^2 und f^x, wodurch aus dem vom Kessel kommenden Rohr D gleichzeitig Dampf durch f^x in den den Cylinder umgebenden Mantel und durch f^2 in den oberen Teil des Cylinders geleitet wird. Durch die eintretende Erwärmung wird der Schwefelkohlenstoff in Dampf verwandelt, die einströmende Luft treibt das Gemisch von Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf durch den offenen Hahn g^2 und das Rohr h zunächst durch eine Kühlschlange, welche zwischen den Extraktionsapparaten und dem Reservoir eingeschaltet ist, und dann in das Reservoir. Das zur Aufnahme bestimmte Reservoir ist verschlossen und kommuniziert mit einem liegenden, langen und engen Cylinder, in welchem eine mit Flügeln besetzte Welle sich befindet und welcher zur Hälfte mit Oel gefüllt ist, das den mit der Luft aus dem Reservoir entweichenden Schwefelkohlenstoff zurückhält.

Nach genügendem Ausdämpfen wird der Cylinder C^2 entleert und wieder frisch gefüllt, worauf er mit C^1 in Verbindung gebracht, C^3 dagegen ausgeschaltet wird.

Die aus den Extraktionsapparaten abfliessende Oellösung ist nun zur Scheidung von Oel und Schwefelkohlenstoff der Destillation zu unterwerfen. Hiezu dient der Fig. 130 *(Muspratt)* gezeichnete Apparat. Die geräumige, aus Kesselblech gefertigte Blase A ist in ihrem unteren Teile mit einem Dampfmantel umgeben, in welchen bei b der Dampf

einströmt, während das Kondensationswasser bei d abgelassen werden kann. Die Fettlösung fliesst aus dem Reservoir durch c ein; der Stand der Flüssigkeit kann in Rohr k erkannt werden. Durch den Dampf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, der Schwefelkohlenstoff verdampft rasch, wobei die Verdampfung durch Drehen des vermittelst Kurbel g zu bewegenden Rührwerks h i unterstützt wird. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe entweichen durch vier in dem Dome der Blase angebrachte Oeffnungen e e in ein geräumiges Schlangenrohr, dessen unteres Ende unter Wasser in einem Reservoir mündet.

Fig. 130.



Trotz der grossen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs hält das Oel einen Teil derselben hartnäckig zurück; man lässt deshalb schliesslich durch das auf den Boden der Blase reichende Kranzrohr a, das unten fein durchlöchert ist, direkten Dampf eintreten, der den Schwefelkohlenstoff austreibt. Nach beendigter Destillation wird das Oel durch Hahn f abgelassen. Das Oel enthält noch Farbstoff und etwas flüchtiges Oel; es wird hievon durch Behandlung mit 1—1½ % trocknem Chlorzink befreit, das mit dem Oel gemischt und dann wieder durch Waschen mit Wasser entfernt wird; schliesslich folgt noch Filtration des Oeles.

Unterscheidung der einzelnen Fette. Nach dem über die Zu-

sammensetzung der Fette Gesagten bietet die Prüfung und Unterscheidung der einzelnen Fette selbstverständlich grosse Schwierigkeiten; unter Umständen ist die Unterscheidung sogar unmöglich. Doch hat man in neuerer Zeit eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, die richtig angewendet meist zum Ziele führen. Man bestimmt:

1. Spezif. Gewicht des geschmolzenen Fettes bei 100°.

2. Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes oder des abgeschiedenen Fettsäuregemisches.

3. Die Hehner'sche Zahl, d. h. die durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Zersetzung der Seife erhältliche Menge an wasserunlöslicher Fettsäure. Oele, die im wesentlichen aus Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn bestehen, liefern 95,73, 95,28 und 95,70, im Durchschnitt also 95,5 % unlösliche Fettsäuren. (Butterfett liefert ca. 87 %.)

4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl, d. h. die durch Verseifen, Zersetzung der Seife und Destillation mit Wasserdampf erhältliche Menge an flüchtigen Fettsäuren. Die Oele und Fette liefern gewöhnlich eine Menge flüchtiger Säure, die (bei Anwendung von 5 g Fett) ca. 3^{cc} Normalalkali entspricht. (Butterfett verbraucht wenigstens 26^{cc}.)

5. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. h. die in Milligrammen ausgedrückte Menge an Kaliumhydroxyd, die zur Verseifung des Fettes pro Gramm erforderlich ist.

6. Gehalt an freier Säure und Neutralfett. Durch Titration in ätherischer Lösung wird die freie Säure bestimmt; aus der verbrauchten Kalilauge berechnet man die Säuregrade, d. h. die Anzahl cc Normalkali, die für 100 g Fett zur Neutralisation verbraucht werden. Man kann auch berechnen die Säurezahl, d. h. die Milligr. Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation von 1 g Oel verbraucht werden. Subtrahiert man die Säurezahl von der Köttstorfer'schen Zahl, so erhält man die Aetherzahl, d. h. die zur Verseifung des in 1 g Oel enthaltenen Neutralfettes erforderlichen Milligr. Kaliumhydroxyd.

7. Die Hübl'sche Jodzahl. Da die Fette und Oele ungesättigte Säuren, resp. deren Glyceride enthalten, binden sie Jod, indem z. B. die Oelsäure in Dijodstearinsäure, bezw. in Chlorjodstearinsäure übergeht. 1 Mol. der Oelsäure und deren Homologen, sowie der Ricinölsäure bindet 2 Atome, 1 Mol. Leinölsäure 4 At. Jod. Es kann sonach hier durch Ermittelung der Jodzahl die Menge der ungesättigten Fettsäuren, bezw. ihrer Glyceride bestimmt werden. Es

wird zu diesem Behufe das in Chloroform gelöste Fett mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid titriert.

8. Die Acetylzahl (nach *Benedikt* und *Ulzer*). Zur Ermittelung des Gehaltes von Oxyfettsäuren, resp. deren Glyceriden acetyliert man die Hydroxylgruppen derselben und ermittelt dann die Kalimengen, welche einerseits zur Neutralisation, anderseits zur Verseifung erforderlich. Man stellt aus den Fetten die freien Säuren her, acetyliert dieselben mittelst Essigsäureanhydrids und bestimmt von der acetylierten Säure die Säurezahl (vgl. 6!) und die Köttstorfersche Zahl (Verseifungszahl). Die Differenz beider ist die Acetylzahl; sie wird um so grösser sein, je mehr Acetylgruppen eingetreten waren und beim Verseifen wieder abgespalten werden mussten. Das Ricinusöl zeichnet sich durch hohe Acetylzahlen aus; es entstehen bei der Acetylierung aus Ricinolsäure und Ricinisolsäure, $C^{17}H^{32}(OH)$. COOH die entsprechenden Acetylderivate $C^{17}H^{32}(OCOCH^{3})$. COOH.

Bezüglich der Ausführung der Bestimmungen vgl. *Medicus, Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse;* am Ausführlichsten ist die Analyse der Fette und Wachsarten in *Benedikt's* Werk besprochen.

Es sind für jedes Fett die obigen Zahlen durch Versuche bestimmt und man ist so im Stande, die meisten Fette von einander zu unterscheiden und gröbere Verfälschungen festzustellen. Spezielle Zahlen können hier selbstverständlich nicht gegeben werden; es sollte nur der Gang einer solchen Prüfung kurz skizziert werden.

Seifenfabrikation.

Allgemeines. Unter Seife im weiteren Sinne versteht man jede Verbindung von basischen Oxyden mit Fettsäuren; in diesem Sinne spricht man z. B. auch von Kalkseifen, Kupferseifen u. s. w. Im engeren Sinne sind jedoch unter Seifen nur die Kalium- und Natriumsalze der Fettsäuren zu verstehen; nur diese sind in Wasser löslich und zeigen die charakteristischen Eigenschaften und Wirkungen der Seife.

Die erste verbürgte Nachricht über Seife findet sich bei *Plinius*; er erwähnt sie als äusserlich anzuwendendes Heilmittel; die aus Ziegentalg und Buchenasche dargestellte Seife wurde als Haarverschönerungsmittel angewendet. *Galen* giebt der deutschen Seife, als der fettesten, den Vorzug, dann folge die gallische; sie wirke erweichend und werde benutzt, um Schmutz von Körper und Kleidung wegzunehmen. Es dürfte also die Erfindung der Seife den alten Deutschen oder Galliern zuzu-

rechnen sein. Die deutsche Seife war als Kaliseife (mit Buchenasche hergestellt) die fettere, d. h. weichere; die gallische Seife war eine Natronseife (mit Seepflanzenasche hergestellt), also eine harte Seife.

War die Seife auch längst bekannt, so war doch erst eine rationelle Fabrikation möglich, seit *Chevreul* die Natur der Fette und das Wesen des Verseifungsprozesses aufklärte. Dann war für die Entwicklung der Industrie die Einführung der *Leblanc*sodaprozesses von grossem Einflusse, der gestattete, an Stelle der teuren Potasche und natürlichen Soda die billige künstliche Soda zu setzen. Ferner ist die Gewinnung der Mineralpotasche, wie auch die technische Darstellung des Aetznatrons und Aetzkalis von Einfluss gewesen. Dann kam fördernd hinzu die Einfuhr billiger tropischer Fette (Kokosfett, Palmöl, Palmkernöl).

Während die Seifensiederei ursprünglich Hausindustrie war, bei der z. B. in Deutschland durch Kaustifizieren der Holzasche mittelst Kalk gewonnene Kalilauge zur Verseifung der Fettabfälle diente, ist die Seifenindustrie jetzt längst in den Kreis der grossen chemischen Industrien eingetreten, wenn sie auch vielfach noch in kleinen, unrationell arbeitenden Betrieben ausgeübt wird. Während früher die Seife wesentlich nur zum Waschen von Körper und Kleidung benutzt wurde, so dass *Liebig* sagen konnte, der Kulturstand eines Volkes entspreche seinem Seifeverbrauch, hat jetzt die Seife auch industrielle Bedeutung erlangt für die Wollwäscherei, für Färberei, Bleicherei etc. Geht in den Haushaltungen die Seife nach dem Gebrauch verloren, so hat man jetzt angefangen, in grösseren Wäschereien und Walkereien aus den Seifenwässern die Fettsäuren wieder zu gewinnen; die Verarbeitung der Wollwaschwässer ist bereits pag. 617 besprochen.

Angaben über die Gesamtproduktion an Seife liegen nicht vor; doch seien hier die *Mulhall*'schen Zahlen über Seifenproduktion, Konsum, Export und Preis für England (nach *Heinzerling*) gegeben.

Jahr	Produktion	Konsum	Export	Preis pro Tonne
1791	21800 t	20900 t	900 t	1520 M.
1821	44500 -	42700 -	1800 -	1360 -
1851	98600 -	88600 -	10000 -	800 -
1881	176800 -	159000 -	17700 -	440 -

Der Konsum pro Kopf in England wird auf 4,5, in Frankreich auf 2,7 kg geschätzt.

Eigenschaften und Wirkungsweise der Seifen. Dass die eigentlichen Seifen, die Kali- und Natronseifen, in Wasser löslich sind, ist bereits erwähnt. Doch bestehen hierin, zwischen den Salzen des Kaliums und Natriums einerseits und denen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure

andrerseits, charakteristische Verschiedenheiten, die im Verhalten der verschiedenen Seifesorten und in der Fabrikation derselben zum Ausdruck kommen. Doch zunächst einige Worte noch bezüglich der Darstellung! Seifen erhalten wir durch Verseifen der Fette; es entsteht hiebei z. B. aus dem Tristearin bei Verseifung mit Natronlauge nach

$$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + 3NaOH = C^3H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{35}O^2Na$$

neben Glycerin das Natriumstearat, d. h. eine Stearinsäurenatronseife. Verwenden wir statt des Stearins Trioleïn und verseifen mit Kalilauge, so erhalten wir Kaliumoleinat, d. h. eine Oelsäurekaliseife.

Diese sind nun bezüglich ihres Verhaltens zu Wasser beträchtlich verschieden. Das ölsäure Kali ist eine Schmierseife, das stearinsaure Natron eine harte Seife. Die mit Kalilauge hergestellten Kaliseifen schliessen sich den zerfliesslichen Salzen an; die wässerige Lösung derselben trocknet an der Luft nicht aus, sondern hält soviel Wasser zurück, dass eine weiche schmierige Gallerte hinterbleibt; künstlich getrocknete Kaliseife zieht aus der Luft soviel Wasser an, dass sie zur Gallerte erweicht. Die Natronseifen halten weder soviel Wasser zurück, noch ziehen sie Wasser aus der Luft bis zum Erweichen an; sie erhärten an der Luft zu einer völlig festen Masse. Betrachten wir nun an Hand folgender Tabelle das Verhalten der hier in Frage kommenden fettsauren Salze weiter! Es ziehen aus der Luft Wasser an:

100 T.	trocknes	ölsaures Kali	162	T.
100 „	„	palmitins. Kali	55	„
100 „	„	stearins. Kali	30	„
100 „	„	öls. Natron	12	„
100 „	„	palmitins. Natron	8	„
100 „	„	stearins. Natron	7,5	„

Wir sehen hieraus, dass die ölsauren Salze die zerfliesslichsten sind und dass die Weichheit oder Härte einer Seife nicht nur von der Wahl des Alkalis, sondern auch vom Vorwalten der Oelsäure oder Stearinsäure abhängt.

Die Harze, die auch zur Seifenfabrikation benutzt werden, geben immer Schmierseifen. Die Schmierseifen werden meist aus Thran und trocknenden Samenölen, die harten Seifen aus nicht trocknenden Pflanzenfetten und Oelen, Fett und Talg hergestellt.

Ausser dieser Einteilung der Seifen in harte und weiche Seifen, Natron- und Kaliseifen, teilt man sie nach der Art des verbrauchten Fettes ein in Talg-, Oel-, Harz-, Thran-, Palmöl-, Kokosnussöl-, Oelsäureseifen etc. ein, dann auch nach besonderen Eigenschaften in schwimmende, durchsichtige (transparente) Seife, Krystallseife, ferner nach einzelnen Zusätzen in Glycerin-, Teer-,

Schwefel-, Bimstein-, Sandseifen etc. oder nach der Art der Bereitung in Kernseifen, geschliffene Seifen, Leimseifen und gefüllte Seifen. (Unter Kernseifen werden wasserarme Natronseifen mit höchstens 20 % Wasser verstanden; unter geschliffenen Seifen wasserreiche Natronseifen, welche neben freiem kohlens. Natron bis zu 60 % Wasser enthalten. In den Leimseifen bleibt die ganze Unterlauge und zu den gefällten Seifen werden noch die verschiedensten Zusätze: Wasserglas, Stärke u.s.f. gegeben.)

Die reinigende Wirkung der Seifen beruht auf der Fähigkeit der Seifelösungen, die meisten Körper schnell zu benetzen, in die Gespinnste und Gewebe leichter und vollständiger als Wasser einzudringen. Dadurch werden die anhängenden Schmutzteile entfernt und anhängende Fette emulgiert, da diese Fähigkeit, Fett unter Emulsion aufzunehmen, ja gleichfalls den Seifelösungen zukommt. Da letztere Eigenschaft auch den ätzenden Alkalien zukommt, könnte man versucht sein, die Seifelösungen durch verdünnte Alkalilösungen zu ersetzen, aber diese Lösungen wirken auf die Haut und die Gewebe selbst und zwar schädlich ein. Früher hat man (nach *Berzelius*) die Wirkung der Seifelösungen einer Spaltung der Seife durch Wasser in freies Alkali und (schwerlösliches) saures Salz, z. B. nach

$$2C^{18}H^{35}O^2K + H^2O = KOH + C^{18}H^{35}O^2K \,.\, C^{18}H^{36}O^2,$$

zugeschrieben; die Annahme ist aber unrichtig.

(Ueber das Verhalten der Seife zu gewöhnlichem Wasser ist bereits früher, pag. 87; 92 gesprochen. — Ausser den eigentlichen Seifen finden noch andere „Seifen“, richtiger fettsaure Salze Verwendung: Bleiseifen als Bleipflaster, dann in der Technik Kalk-, Magnesia- und Barytseifen, sowie besonders Thonerdeseifen — auf der Faser direkt durch Fällung erzeugt — zum Wasserdichtmachen von Geweben, Zink- und Manganseifen als Siccative, Eisenseifen in der Gerberei beim *Knapp*'schen Verfahren etc. Auch beim Avvivieren der Farben mit Thonerde- oder Zinnsalzen gebeizter Gewebe mittelst Seifelösung entstehen Thonerde- und Zinnseifen.)

Kernseifen. Gehen wir nun zur Besprechung der Fabrikationszweige über und betrachten hier zunächst die Erzeugung der Kernseifen, so haben wir zu unterscheiden das Vorsieden, die eigentliche Verseifung, das Klarsieden, das Aussalzen, das Sieden auf Kern und das Marmorieren oder Schleifen.

Zum Verseifen dient nach der älteren Methode Kalilauge; hier entstehen zunächst Kaliseifen, die beim Aussalzen durch das Kochsalz zum grossen Teile in Natronseifen übergeführt werden; es bleibt

jedoch immer eine ziemliche Menge Kaliseife zurück und erteilt der Seife eine beim Gebrauche angenehme Geschmeidigkeit. Nach dem neueren Verfahren wird auf direktem Wege mittelst Natronlauge Natronseife erzeugt.

Die Kalilauge wurde früher meist durch Kaustifizieren von Potaschelösung mittelst Kalk, die Natronlauge analog aus natürlicher Soda bereitet. Jetzt wird für Kernseife meist künstliche Soda oder besser direkt Aetznatron verwendet. (Aus Soda lässt sich höchstens 10 %ige Lauge kohlensäurefrei herstellen.) Zur Verseifung von freier Säure, z. B. von Oelsäure, lässt sich auch das Carbonat verwenden.

Als Fette finden Verwendung Talg, Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, dann das technische Oleïn (Oelsäure, die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt abfällt), sowie Fettsäuren von der Glycerinfabrikation. Für schlechtere Seife kann auch Knochenfett (s. pag. 594) genommen werden; auch Wollfett (s. pag. 617) findet (mit anderen Fetten zusammen) Anwendung. Pflanzenöle sind meist nicht zu gebrauchen, da sie keine harten Seifen liefern; Fischthran liefert übelriechende Seifen. Ferner kommt als Rohmaterial das Harz in Betracht, der als Kolophonium bezeichnete, nicht flüchtige Teil des Fichtenharzes. Er besteht aus dem Abietinsäureanhydrid, $C^{44}H^{64}O^{5}$, das mit Natron abietins. Natron („harzs. Natron") liefert. (Harzs. Natron wird nur bei Gegenwart von überschüssigem fetts. Natron ausgesalzen; zur Herstellung der Harzkernseifen wird das Harz dem zu verseifenden Fette beigemischt.)

Das Sieden der Seife erfolgt in eisernen, offenen Kesseln über einer Rostfeuerung, zuweilen wird auch mittelst Dampfschlangen indirekter Dampf zur Erhitzung durch die Kessel geleitet. Zuerst wird nun beim Vorsieden die Bildung einer Emulsion des Fettes in Seifelösung bewirkt, wozu nur dünne Lauge verwendet wird. Die Lauge wird entweder im Kessel vorgewärmt und dann das Fett eingetragen, oder es werden Fett und Lauge gleichzeitig erwärmt. Ist so Emulsion eingetreten und bietet das emulgierte Fett nun der Lauge genügend Berührungspunkte, so wird zum Sieden erhitzt und der Masse allmählich in Portionen die zur Verseifung nötige Laugemenge — die „Feuerlauge" — zur eigentlichen Verseifung zugesetzt. Die so erhaltene dünnflüssige, durch unverseiftes Fett oder bei Ueberschuss von Lauge („bei übertriebener Lauge") durch ausgeschiedene Seife trübe Flüssigkeit soll sich klar in Wasser lösen; andernfalls muss noch Lauge zugesetzt werden. In diesem Zustande ist das Glycerin der Abscheidung nahe, sind die Fettsäuren an das Alkali gebunden, aber noch nicht mit Alkali gesättigt; dies geschieht beim Klarsieden unter Umrühren

und zeitweiligen Zusatz von schwächerer „Abrichtelauge“; die milchige Beschaffenheit verschwindet, die Masse wird dickflüssig, klar und wasserhell und ist jetzt der eigentliche „Seifenleim“; dieser lässt sich zu Fäden ausziehen („spinnt“) und erstarrt in der Kälte.

Nun erfolgt das Aussalzen durch Einwerfen von Kochsalz; man lässt dieses mit dem Seifenleim so lange sieden, bis es gelöst ist und auf den Leim einwirkt; die Masse hat nun das Aussehen gekochter Graupen und in der Ruhe scheidet sich die Salzlösung von der Seife als „Unterlauge“ ab und kann abgezogen werden. (Bei Verwendung unreiner Materialien, sowie bei Umsetzung der Kali- in Natronseifen ist mehrmaliges Aussalzen erforderlich und spricht man dann von einem Sieden „auf dem ersten, zweiten etc. Wasser“, d. h. es wird die abgeschiedene Seife nach Entfernung der Unterlauge wieder in ganz schwacher Lauge gelöst und von Neuem ausgesalzen, bis sie rein genug ist. Die Unterlauge wurde früher eingedampft und als „Seifensiederfluss“ in den Handel gebracht. Jetzt wird sie zuweilen auf Glycerin verarbeitet.) Nun folgt nach dem Ablassen der Unterlauge das Sieden auf Kern, um die schaumige Seife zu einem homogenen „Kern“ zu vereinigen. Es wird etwas frische Lauge (zum Verseifen von Fettresten) und etwas frisches Salz zugesetzt. Die so entstehende Lösung der ausgesalzenen Seife zeigt dann in dem Masse, als Wasser verdunstet, folgende Erscheinungen. „Anfangs nimmt die Lösung unter ruhigem Sieden dünnschaumige Beschaffenheit an. Allmählich wird die Seifenmasse und der Schaum zäher, bis man endlich an der Art, wie eine ausgehobene Probe von Rührscheit abfliesst, bemerkt, dass die Seifenlösung, obwohl noch sehr weich und flüssig, doch schon von der Salzlösung geschieden ist. In diesem Zeitpunkt ist also die Salzlösung schon so weit konzentriert, dass die Seife nicht mehr gelöst bleiben kann. Man sieht deutlich, wie das Rührscheit von einer Flüssigkeit (Kochsalzlösung) benetzt ist, über welche die Seifenlösung in flachen Klumpen oder Flocken hinabgleitet, ohne daran anzuhaften oder teilweise hängen zu bleiben. Von nun an wird die Seifenlösung fortwährend dicker, weil die Salzlösung derselben um so mehr Wasser entzieht, als sie selbst durch Verdampfung verliert. Die Salzlösung sammelt sich mehr und mehr am Boden des Gefässes; die obenauf schwimmende Seife siedet in immer grösseren Schaumblasen, welche, stets zäher werdend, dem von unten aufsteigenden Dampfe den Durchgang erschweren. Die Oberfläche teilt sich nunmehr in mehrere, durch tiefe Furchen getrennte Felder, welche nicht frisch und weich wie der Schaum in den Furchen, sondern gleichsam als trockne Platten erscheinen, welche, vom

Dampfe zur Seite gedrückt, sich träge und langsam über- und untereinander schieben. Diese Art zu sieden und Blasen zu werfen bezeichnet der Seifensieder nacheinander mit den Ausdrücken „Zachsieden“ und „Platten“ bilden. Alsbald ist dem Dampfe das Entweichen durch die zähe Masse so erschwert, dass er sich mit Gewalt, wie aus Kratern, Bahn bricht und (besonders in dem bedeckten Kessel) ein eigentümliches Geräusch („Pfeifen“) verursacht. Endlich naht sich der Zeitpunkt, wo die Anziehung der Seife zu ihrem noch rückständigen Wassergehalt so gross geworden ist, dass sie dem Bestreben des Kochsalzes, ihr auch diesen streitig zu machen, vollkommen widersteht. Es kommen also Seife und Salz, in Bezug auf ihre Anziehung zum Wasser, mit einander ins Gleichgewicht. Dieser Zustand giebt sich daran zu erkennen, dass die Seife, bisher immer schaumig und aufgetrieben, plötzlich sinkt, indem der Schaum zu rundlichen, massiven, durch die Salzlösung von einander getrennten Körnern zusammenfällt, welche scharf von einander geschieden sind. In diesem Zustande („Kern“) steigt die Masse selbst bei dem heftigsten Feuer nicht mehr; man sieht nur, wie die Salzlösung von unten her von Zeit zu Zeit heftig, unter starkem Aufbrodeln, über den Kern herauf geworfen wird und wieder zurücksinkt, das „Aufpoltern“, „Aufschmeissen“. Wird die Seife im Verlaufe eines solchen Siedens zum Erkalten herausgenommen, so erstarrt sie zu einer Masse, deren Weichheit jedesmal dem gerade stattfindenden Wassergehalt entspricht; im Zustande des Kerns dagegen erhält man Seife von der Härte der käuflichen. Eine Seife, deren Wassergehalt über den der Kernseife hinaus erhöht worden, heisst im Gegensatze zu dieser: geschliffene Seife, wenn dem Kern im Kessel selbst, durch Umrühren von aufgegossenem Wasser (verdünnten Laugen) oder durch nachträgliche Behandlung über einer verdünnten Salzlösung noch Wasser hinzugefügt worden. Sie heisst dagegen gefüllte Seife, wenn das Einrühren in den Kern erst nach dem Ausschöpfen, also unmittelbar vor dem Erstarren geschieht.“ *(Knapp.)*

Sobald anzunehmen, dass sich die Seife von der Unterlauge völlig geschieden hat, wird sie heiss in die Kühlkästen geschöpft und ihr Zeit zum Erstarren (3—10 Tage) gelassen. Bei sehr schnellem Erkalten erstarrt die Seife völlig gleichmässig; umhüllt man die Kühlkästen mit Matratzen, so findet langsames Erstarren und dadurch Marmorierung statt. Es scheidet sich die Seife in einen krystallinischen und einen nicht krystallinischen, amorphen Teil. Der krystallinische Teil sondert sich ab und hüllt beim Erstarren den amorphen Teil ein; gleichzeitig bleiben beim Sieden im Kessel entstandene färbende Eisen- und Kupfer-

verbindungen, sowie die gleichfalls in geringen Mengen entstandene Kalk- und Magnesiaseife nicht mehr gleichmässig mit der Seife vermengt, sondern lagern sich in dem amorphen Teile in grösseren oder kleineren Gruppen ab und bringen so die Marmorierung hervor. Will man die Marmorierung ganz vermeiden, so giebt man grösseren Wassergehalt, was durch das „Schleifen" (s. o.!) geschieht. Die Marmorierung, die man früher als Zeichen guter Kernseife ansah, kann übrigens auch künstlich durch Zusatz von Ocker etc. bewirkt werden; vor der Leimbildung zugesetzter Eisenvitriol bildet mit schwefelnatriumhaltiger Lauge Schwefeleisen, welches Verhalten gleichfalls benutzt wird.

Der Seifenblock wird nach dem Erstarren mittelst Stahldrähten in Platten und dann in Riegel zerschnitten.

Leimseifen. Die Einführung des Kokosnussöls (seit 1830 etwa) hat eine grosse Verschiebung in der Seifenindustrie bewirkt: Das Oel lässt sich „auf kaltem Wege" verseifen (in der Kälte und bei mittlerer Temperatur) durch konzentrierte Natronlauge, und die so gebildete Seife ist in Salzwasser löslich, kann also nicht ausgesalzen werden, bindet vielmehr beim Erstarren das ganze Wasser (die glycerinhaltige Unterlauge). Die so erhaltene „Leimseife" (der erstarrte Seifenleim) schäumt mit Wasser leicht und stark und deshalb dient das Kokosöl jetzt zur Herstellung kosmetischer Seifen und billiger weisser gefüllter Seifen, zumal da es die Verseifbarkeit in der Kälte auf die beigemischten sonstigen Fette (Talg, Knochenfett etc.) überträgt.

Zur Verseifung dient starke Natronlauge; eine Reinigung der Seife an Stelle des Aussalzens wird nicht vorgenommen, dafür aber möglichst reine Lauge verwendet und ein Ueberschuss derselben möglichst vermieden. Die Verseifung erfolgt, wie gesagt, meist auf kaltem Wege (bei mittlerer, unter dem Siedepunkt des Wassers liegender Temperatur). Der erstandene Seifenleim hat die Fähigkeit, beim Erstarren 50—60 %, sogar 70—75 % Wasser zu einer harten Seife zu binden! In der Seife sind natürlich die Bestandteile der Unterlauge mit enthalten. Das Kokosöl wird in der Regel im Gemisch mit anderen Fetten und Oelen verseift. Es lassen sich sogar unter Anwendung von Kokosöl und Fett unter Verwendung starker Laugen durch fleissiges Umrühren und Erwärmen bis zum Schmelzen des Fettes sog. gerührte Seifen herstellen, die das ganze Wasser zurückhalten und einen steifen, zwischen den Fingern schmierig werdenden Brei darstellen.

Erhält man schon aus Kokosöl 200—250 % Seife (statt theoretisch 103 %, bezw. bei Kernseife mit 25—30 % Wasser 135—145 %), so lässt sich diese Seife auch noch „füllen", d. h. es können Wasserglas-

lösungen, Borax, Talk, Soda etc. beigemischt und dadurch die Ausbeute auf 500 % und mehr gesteigert werden. Hier liegen dann, wenn man von dem vielleicht als zulässig zu erachtenden Wasserglaszusatz absieht, wesentlich Schwindelseifen vor.

Schmierseifen. Die Schmierseifen sind Kalileimseifen, die aus billigen Oelen: Leinöl, Hanföl, Rüböl, Baumwollsamenöl, Thran hergestellt werden. Die Laugen werden aus Holzasche oder Potasche durch Kaustifikation erzeugt. Der Leim wird nicht ausgesalzen, da sonst Natronkernseifen sich bilden würden, sondern noch warm als „Fassseife" in Holzfässer gefüllt, wo er mit der ganzen Unterlauge zur Gallerte erstarrt. Sie ist braun (bei Verwendung von Hanföl grün), von unangenehmem Geruch und enthält meist freies Alkali. Die „Sommerseife" erhält Natronzusatz, da sie sonst in der Wärme sich verflüssigen würde. Auch hier werden Wasserglas, Potasche, Harze, Mehl etc. eingerührt; das Mehl gelatiniert mit der Lauge. Die Ausbeute ist auch hier eine hohe; man erhält 230—250 % Seife aus den Oelen. Die Schmierseife wird in der Industrie am meisten verwendet.

Kommt bei den Schmierseifen zugleich Talg zur Verseifung, so erhält man statt glatter Schmierseifen Seifen mit Korn, sog. „Silberseife". Solche für besser geltende „Kornseifen" werden aber auch durch Zusatz von Kalk (unter Bildung von Kalkseifenausscheidungen) imitiert!

Seifen mit besonderen Eigenschaften oder Zusätzen. Toilettenseifen werden meist in eigenen Fabriken durch Umschmelzen von Rohseife oder durch kalte Parfumierung fertiger geruchloser Seifen oder durch direkte kalte oder warme Verseifung hergestellt. Beim Umschmelzen werden Seifenabfälle oder gehobelte Seifenspähne einer guten Talg- oder Baumölseife in einem Kessel vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und nun mit den nötigen, vorher mit Seifenpulver zerriebenen Riechstoffen gemischt. Nach dem Mischen wird die Seife in Kühlkästen gebracht, dann in Riegel geschnitten oder in Pressen oder Formen geformt. Das kalte Parfumieren geschieht z. T. noch durch Kneten mit der Hand; hiezu wird geschliffene Seife verwendet. Besser arbeiten Pillirmaschinen; die so gekneteten Seifen werden als „gestossene" oder „pillierte" Seifen bezeichnet. — Durch Eintauchen in Weingeist vor der Formen werden die Seifen „lustriert", d. h. mit oberflächlichen Glanz oder Spiegel versehen.

Zum Parfumieren der Toiletteseifen dienen ätherische Oele, wohlriechende Harze u. s. w., dann in grossen Mengen Nitrobenzol (als

Ersatz für Bittermandelöl). Zum Färben dienen für Rot: Zinnober, Eosin, Corallin; für Violett: Parmeanilin; für Blau: Ultramarin; für Gelb: Schwefelcadmium, Anilingelb; für Braun: Caramel, Kakaomasse; zum Färben der noch zu erwähnenden Transparentseifen werden ausser Anilinfarben (Fuchsin, Parmeanilin, Eosin, Martiusgelb, Bismarckbraun) Pikrinsäure und weingeistige Auszüge von Alkanna, Curcuma, Cochenille etc. verwendet. Zum Marmorieren dienen mit Seife gemischte Farben, die in geeigneter Weise in „Adern" oder „Mandeln" unter die übrige Seife gemischt werden.

„Transparente" (durchscheinende) Seifen erhält man durch Lösen der Seifen in Weingeist und Abdestillieren des Weingeistes von der erhaltenen, geklärten Lösung. Zur Herstellung von „Schaumseifen" wird Oelseife mit etwas Wasser geschmolzen und nun die Lösung „gepeischt" oder mit Rührapparaten bearbeitet. „Schwimmende Seife" kann man auch erhalten aus jeder beliebigen Seife durch Einschliessen von Hohlkörpern oder Kork. Auch rührt man in die in der Abkühlung begriffene geschliffene Seife gepulvertes Natriumbicarbonat ein; dies zerfällt bei 70° in Natriumcarbonat und Kohlensäure, welch letztere die Seifenmasse auftreibt.

„Glycerinseife" wird erhalten durch Lösen von Seife in Glycerin; eine solche Lösung bildet eine flüssige Glycerinseife, welche klar und von Farbe und Konsistenz des gereinigten Honigs ist, aber wenig schäumt. Oder man löst in Glycerin in der Wärme, seiht die Lösung ab und lässt sie in Formen erstarren. — Als Fleckseife findet „Gallenseife" Verwendung, durch Mischen von Seife mit Galle hergestellt. Sand- und Bimsteinseife stellt man durch Einrühren von Sand- oder gepulverten Bimstein in kaltbereitete Kokosseifen dar. — Zu „medizinischen" Seifen werden Zusätze von Teer, Schwefel, Kampfer etc. gegeben.

Prüfung der Seife. Die Seife soll kein freies Alkali enthalten, das die Haut und die Gewebe angreift; freies Alkali kann durch Aussalzen der Seife aus einer Lösung und Titration der so erhaltenen Salzlösung, sowie durch Extraktion der Seife mit absolutem Alkohol ermittelt werden. Unverseiftes Fett bewirkt, dass die Seife leicht ranzig wird und dann freie Säuren enthält; es kann mittelst Petroläther aus der Seife extrahiert und bestimmt werden. Zugemischte Salze: Wasserglas, Borax etc. würden sich beim Aussalzen in der Salzlösung finden. Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen der Seife bestimmt.

Stearinfabrikation.

Allgemeines. Die Verwendung des Stearins als Kerzenmaterial haben wir bereits früher (pag. 75) besprochen; hier soll nun die Gewinnung des Stearins erörtert werden.

Stearin ist ein Gemenge fester Fettsäuren (gewöhnlich Stearinsäure mit Palmitinsäure), das durch Verseifen von Fetten unter Beseitigung der flüssigen Säuren (Oelsäure) gewonnen wird. Früher wurde mit Natron verseift; grösseren Aufschwung brachte erst *de Milly's* Einführung der Verseifung mit Kalk (1831). Die Verseifung mit Schwefelsäure verdanken wir *Wilson* (1842). Dann kam später die Zersetzung durch Wasser bei hoher Temperatur, bei der auch das Glycerin rein gewonnen werden kann.

Es ist die Gewinnung des Stearins vielfach mit der Gewinnung von Oleïn (für die Seifenindustrie), Glycerin und auch mit der von Margarine (Kunstbutter) verbunden, wie aus beifolgender, von *Sarg* herstammender Tabelle ersehen werden kann, die auch über die relativen Mengen der Einzelprodukte Auskunft giebt.

Als Rohstoffe werden verwendet: Talg, Palmfett etc., also an festen Fettsäuren reiche Fettarten; sie werden mit Kalk, Schwefelsäure oder Wasser zerlegt.

Tabelle von Sarg.

83 kg Rohtalg (ungefähr von einem Ochsen geliefert).
Vorsichtiges Trennen der fleischigen und unreinen Stücke.

A. sog. Nierenfett ca. 28 kg. Geschmolzen und gepresst.

- **C.** sog. Oleomargarin (ca. 16,3 kg). Mit Wasser gewaschen u. unter Zusatz von Milch verarbeitet.
- **D.** sog. Neutralstearin (ca. 8,5 kg). Schmp. 54° C. Mit E zusammengefasst.
- **F.** Abfälle (ca. 3 kg). Mit F¹ vereinigt.

B. Rohtalg (ca. 55 kg). Gebleicht, indem man ihn mit Dampf unter Zusatz von Schwefelsäure schmilzt.

- **E.** Talg (ca. 41,5 kg). Schmp. 45°. Mit D zusammengefasst.
- **F¹.** Abfälle (ca. 13,5 kg). Mit F vereinigt.

G. (D + E) Talg (ca. 50 kg). Schmp. 46°5. Mit Wasser und Kalk unter 10 Atm. Druck gespalten und mit Schwefelsäure gewaschen.

(F + F¹) Zur Entfernung des Wassers gepresst.

- **H.** Fettsäuren (ca. 47,5 kg). Kalt gepresst.
 - **K.** Fettsäuren (ca. 32,5 kg). Warm gepresst.
 - **M.** Stearinsäure (ca. 14 kg).
 - **N.** sog. Retourgang (ca. 18,5 kg).
 - **L.** Flüssige Fettsäuren (ca. 15 kg). Filtriert und krystallisiert.
 - **O.** Feste Fettsäure (ca. 4 kg).
 - **P.** Oleïnsäure (ca. 11 kg).
 - N und O werden mit H vereinigt. Sie ergeben noch
 - **M¹.** Stearinsäure (ca. 10 kg).
 - **P¹.** Oleinsäure (ca. 12,5 kg).
- **I.** Glycerin (ca. 15 kg) von 5° B. Im Vacuum eingedampft.
 - **I¹.** Rohglycerin (ca. 2,5 kg) von 30° B. Filtriert und destilliert.

Endprodukte:

- **C¹.** Kunstbutter (ca. 18 kg); als Margarine in den Handel gebracht.
- **M + M¹.** Stearinsäure (ca. 24 kg). In den Handel gebracht als: Stearin, Millykerzen (unvermischt), Stellakerzen (mit Paraffin vermischt).
- **P + P.** Oleïnsäure (ca. 23,5 kg). In den Handel gebracht als: Oleïn, Oleïnseife (Natronseife), Schmierseife (Kaliseife).
- **I².** Reines Glycerin (ca. 2,5 kg). In den Handel gebracht als: Raffin. Glycerin, Destill. Glycerin, Glycerinseife etc., Walzenmasse.
- **F + F¹.** Trockne Abfälle als Dünger verwendet.

Kalkverseifung. Werden die Fette mit Kalk und Wasser erhitzt, so entstehen neben Glycerin Kalkseifen, z. B.

$$2C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + 3Ca(OH)^2 = 2C^3H^5(OH)^3 + 3Ca(C^{18}H^{35}O^2)^2,$$

die bei Zersetzung mit Schwefelsäure Gyps und freie Fettsäuren liefern, z. B.

$$Ca(C^{18}H^{35}O^2)^2 + SO^4H^2 = CaSO^4 + 2C^{18}H^{36}O^2.$$

Hiezu wären erforderlich 9,1 % CaO; bei der Verseifung unter gewöhnlichem Druck nimmt man 14 % Aetzkalk, der mit der 5fachen Menge Wasser zu Kalkmilch gelöscht wird. Das Fett wird mit 15 % Wasser gemischt in einem Bottich mit Rührwerk durch Dampf geschmolzen und nun, wenn das Wasser zum Kochen erhitzt ist, die Kalkmilch zugesetzt. Die Kalk- und Fettmischung, anfangs milchig und dünn, wird bald unter Bildung der Kalkseifen dickflüssiger, dann zäh und klebrig, so dass stark gerührt werden muss; allmählich ballen sich die Kalkseifen zu festen Körnern und Klumpen zusammen. Sind diese nach 6—8 Stunden hart geworden und zeigen gleichmässigen körnigen Bruch, ist ferner unverseiftes Fett nicht mehr vorhanden, so wird der fettsaure Kalk in denselben oder ähnlichen Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt, indem mit Dampf gewärmt und etwa 3 Stunden gerührt wird. Haben die Fettsäuren sich abgeschieden, so lässt man diese sich an der Oberfläche sammeln und den Gips sich absetzen; zur Reinigung werden die Fettsäuren dann mit verdünnter Schwefelsäure umgeschmolzen — „saures Waschen" — und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen — „süsses Waschen" — bis keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden ist.

Verseift man mit Kalk unter Druck, so werden die nach obiger Gleichung gebildeten Kalkseifen durch das Wasser immer wieder unter Rückbildung von Calciumhydroxyd zerlegt:

$$Ca(C^{18}H^{35}O^2)^2 + H^2O = Ca(OH)^2 + 2C^{18}H^{36}O^2.$$

Dieses regenerierte Calciumhydroxyd zersetzt nun neue Fettmengen und man ist so im Stande, die Verseifung in Autoclaven mit 2—4 % CaO durchzuführen. Die Autoclaven sind geschlossene Kessel aus 2 cm starkem reinem Kupfer- oder mit Blei ausgefüttertem Eisenblech, etwa 1 m weit und 1½—2 m hoch, in Form einer Walze, die oben und unten in Halbkugeln endigt und mit Sicherheitsventilen und Dampfrohren versehen ist. Die Beschickung (2300 kg Talg mit 50 hl Kalkmilch, enthaltend 50—69 kg CaO) wird eingegeben und durch Dampf von 10 Atm. Druck (von 182° C) auf 172° C erhitzt; nach Verlauf von etwa 7 Stunden ist die Verseifung beendet und man hat nun neben Glycerin ein Gemenge von freier Fettsäure mit Kalkseife.

Dies wird mit Schwefelsäure völlig zerlegt und die freie Fettsäure wie oben gereinigt.

Nun handelt es sich darum, die flüssige Oelsäure von den festen Säuren, der Stearin- und Palmitinsäure, zu trennen. Man überlässt die Fettsäuren (92—95 % des Talgs) in geschmolzenem Zustande der Ruhe, damit das Wasser sich abscheide; dann werden die Säuren in Formen aus Weissblech oder emailliertem Schwarzblech, seltener aus Zinn, bei 25—30° während 24 Stunden der Krystallisation überlassen und nun die erstarrten Kuchen von Stearin (Palmitin- und Stearinsäure mit etwas Oelsäure) aus dem Oleïn (Oelsäure mit etwas Palmitin- und Stearinsäure) in den Formen herausgenommen.

Das Stearin wird schliesslich in hydraulischen Pressen zur Entfernung der Oelsäure erst kalt, dann warm (bei 35—40° C.) gepresst, durch Umschmelzen mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser geläutert und in Formen gebracht. — Das abgepresste Oleïn liefert beim Kühlen noch etwas Stearin (vgl. die Tabelle!); schliesslich geht es als sog. Saponificatoleïn in die Seifenfabrikation. — Auf 100 T. Rohfettsäuren (s. o.) rechnet man 45,9 T. Stearin; dies bildet eine weisse, trockne, feste Masse von 53—55° Schmelzpunkt und geht in die Kerzenfakrikation.

Schwefelsäureverseifung. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Fette nach

$$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + SO^4H^2 + 2H^2O = C^3H^5\begin{cases} OH \\ OH \\ O.SO^2.OH \end{cases} + 3C^{18}H^{36}O^2$$

in Glycerinschwefelsäure und freie Fettsäure zerlegt. Da nun die Glycerinschwefelsäure selbst durch Wasser in Glycerin und Schwefelsäure wieder gespalten wird:

$$C^3H^5\begin{cases} OH \\ OH \\ O.SO^2.OH \end{cases} + H^2O = C^3H^5(OH)^3 + SO^4H^2,$$

gebraucht man auch hier nicht die berechnete Schwefelsäuremenge, sondern ist z. B. bei 120° im Stande, die Zersetzung mit 4 % Schwefelsäure zu Ende zu führen.

Die eventuell durch Umschmelzen gereinigten Fette werden in einem mit Rührwerk versehenen und mit Blei ausgeschlagenen Kessel, der durch Einleiten von Dampf zwischen einen Doppelboden erhitzt werden kann, mit ca. 9 % Schwefelsäure bei 100—115° (aber auch bei viel höherer Temperatur) zersetzt. Dies geht unter starker Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure vor sich in Folge Zersetzung der Gewebeteile; bei zu hoher Temperatur werden die Fettsäuren unter

Bildung von Sulfosäuren angegriffen, das Glycerin teilweise zersetzt. Aus der Oelsäure entsteht teilweise Oxystearinschwefelsäure:

$$C^{17}H^{33}COOH + SO^4H^2 = C^{17}H^{34}\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown OSO^2OH\end{matrix},$$

die beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und feste Oxystearinsäure zerfällt:

$$C^{17}H^{34}\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown O.SO^2OH\end{matrix} + H^2O = C^{17}H^{34}\begin{cases}COOH \\ OH\end{cases} + SO^4H^2.$$

Die so erhaltenen dunkel gefärbten Fettsäuren müssen durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf gereinigt werden. Sie werden nach dem Auswaschen aus einem Kessel durch (in Ueberhitzungsröhren auf 200—250° erhitzten) Dampf übergetrieben; es hinterbleibt eine teerige Masse; die Fettsäuren und das noch nicht zersetzte Glycerin gehen über, die Oxystearinsäure zum grossen Teile als feste Isoölsäure:

$$C^{17}H^{34}\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{matrix} = C^{17}H^{33}.COOH + H^2O.$$

Die Fettsäuren zerfallen z. T. in Kohlensäure und Paraffine.

Das Destillat wird durch Pressen (s. bei Kalkverseifung) in Stearin und Oleïn („Destillatoleïn") zerlegt. Die Ausbeute an festen Säuren ist in Folge der Bildung von fester Isoölsäure aus der flüssigen Oelsäure höher, als bei der Kalkverseifung (nach Angaben von *Stass* 60—61 % gegenüber 45 %); da Destillation erforderlich ist, können nach dieser Methode auch unreinere Fette verarbeitet werden.

Da das Destillatoleïn oft unverseifbares Paraffin enthält, ist es zur Seifenfabrikation weniger geeignet, als das Saponificatolein. Es liegt deshalb die Umwandlung der flüssigen Oelsäure, die ja die Hauptmasse desselben bildet, in feste Säuren nahe. Die Ueberführung der Oelsäure in die isomere feste Elaïdinsäure (mittelst salpetriger Säure) ist bei dieser unreinen Säure nicht durchführbar. Aussichtsvoller wäre die Ueberführung derselben in Isoölsäure (durch Schwefelsäure, s. o., oder Chlorzink) oder das Schmelzen mit Aetzkali, wobei sie in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KOH = C^{16}H^{31}O^2K + C^2H^3O^2K + H^2.$$

Wasserverseifung. Statt mit Kalk oder Schwefelsäure kann man endlich die Fette durch überhitztes Wasser oder überhitzten Wasserdampf zersetzen, nach

$$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3 + 3H^2O = C^3H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{36}O^2.$$

Dies besonders in England und Frankreich übliche Verfahren gestattet bei richtiger Ausführung gleichzeitig die Gewinnung des Glycerins. Die

Zersetzung wird in der Fabrik von *de Milly* bei etwa 200° (in Autoklaven bei 15 Atm.) vorgenommen; erhitzt wird durch hochgespannten Dampf, wodurch gleichzeitig die Mischung von Wasser und Fett bewirkt wird. Der Dampf tritt am höchsten Punkte des Druckkessels in ein Spiralrohr, aus welchem das Wasser in einen Kondenstopf tritt, der das Wasser abfliessen lässt, den Druck im Apparate aber auf gleicher Höhe erhält. Die Dampfspirale liegt in einem mit Glycerinwasser gefüllten Behälter; die Dampfwärme dient also gleichzeitig zum Verdampfen des Glycerins, das auf eine Dichte von 28—30° B gebracht wird.

Wilson und *Gwynne* zersetzen durch überhitzten Wasserdampf und verbinden die Zersetzung mit der Destillation der Fettsäuren und des Glycerins. Das Fett wird in Destillierblasen durch direkte Feuerung auf 290—315° erhitzt und dann in dasselbe bis auf 315° erhitzter Dampf 24—36 Stunden lang eingeleitet. (Die Temperatur des Dampfes ist konstant zu erhalten, da bei zu niedriger Temperatur die Zersetzung träge verläuft, bei zu hoher Temperatur Zersetzung der Fette unter Bildung von Acroleïn eintritt.) Fettsäuren und Glycerin werden in einen Kühler geleitet; erstere auf Kerzen verarbeitet, letzteres durch nochmalige Destillation gereinigt. In Wiborg wird Talg in einer kupfernen Blase auf 240° erhitzt und Wasserdampf ohne Spannung von 300° eingeleitet. Die Fettsäuren destillieren über und werden direkt oder nach Pressung auf Kerzen verarbeitet. Man erhält auf 100 kg Talg 66 kg Stearin vom Schmp. 56—57°.

Deutschland liefert jährlich 10300 t Stearin (aus 16000 t Fett).

Glycerin.

Allgemeines. Das bei allen Verseifungen abfallende, früher wertlose Glycerin ist jetzt ein wichtiges technisches Material geworden, das meistens bei der Kalkverseifung unter Druck und bei Wasserverseifung als Nebenprodukt gewonnen wird. Bei Schwefelsäureverseifung wird ein grosser Teil des Glycerins zerstört; die Verseifung mit Alkali liefert zu unreine Glycerinlösungen (als sog. Unterlauge). Die Reinigung des Glycerins durch Destillation wurde 1855 durch *Wilson* und *Payen* eingeführt; seitdem wird es in grosser Menge gewonnen und wurden schon 1879 in Europa ca. 12000 t produziert. Da schon 1886 etwa 10000 t Glycerin zur Fabrikation von Nitroglycerin verbraucht wurden, seit der Herstellung der rauchlosen Pulver aber jeden-

falls grössere Mengen Glycerin aufgebraucht werden, dürfte die Produktion noch bedeutend gestiegen sein.

Verwendung findet das Glycerin, wie erwähnt, in der Hauptmenge zur Erzeugung von Nitroglycerin, wozu möglichst reines Produkt erforderlich ist, dann aber auch in der Seifenfabrikation (s. o.), ferner als Versüssungs- und Konservierungsmittel, als Zusatz zu Druckfarben, zum Füllen der Gasuhren, bei Darstellung des Glycerinleims (s. pag. 594) u. s. w.

Bezüglich der Eigenschaften sei zunächst betont, dass das Glycerin in völlig reinem Zustande harte Krystalle vom Schmelzp. 22° bildet; Versuche, das Glycerin durch Krystallisation in der Kälte zu reinigen, haben jedoch nicht zu brauchbaren Resultaten geführt. Es kommt deswegen stets flüssiges, meist durch Destillation gereinigtes Glycerin in den Handel, dessen Gehalt sich (bei reinem Glycerin) aus dem spezif. Gewichte ergiebt. Reines Glycerin lässt sich auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren; im überhitzten Wasserdampf destilliert es bei niedriger Temperatur; die wässerigen Glycerine gefrieren selbst bei sehr niederen Temperaturen nicht, deshalb ihre Verwendung in den Gasuhren. Glycerin besitzt süssen Geschmack, vergährt aber nicht, deshalb seine Verwendung als Versüssungsmittel.

Das wasserfreie Glycerin hat das spez. Gew. 1,262 (= 30° B) bei 17°5.

Darstellung. Bei der Kalkverseifung wird nach Entfernung der Fettsäure und des Gipses die schwefelsäurehaltige Lösung mit Kalk neutralisiert, vom neu gebildeten Gips getrennt und nun im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft. — Die bei Schwefelsäureverseifung erhaltenen Glycerinlösungen werden mit Kalk neutralisiert, vom Gips getrennt u. s. f. —

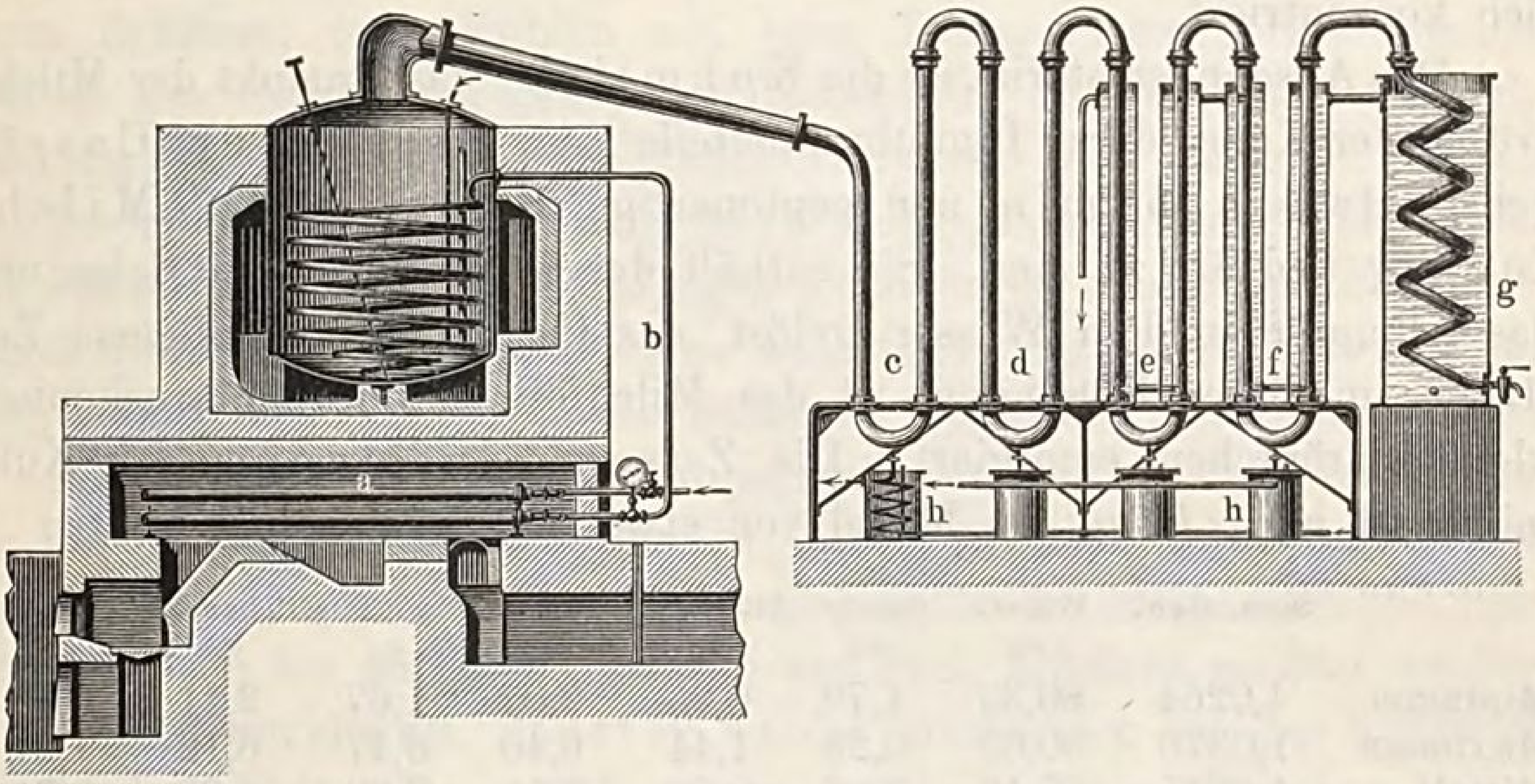
Bei der Wasserverseifung erhält man bei richtiger Ausführung neben den Fettsäuren direkt ein reines Glycerin. — Die Unterlaugen der Seifenfabrikation enthalten, wie erwähnt, viel Salze und freies Alkali; die Gewinnung des Glycerins ist deshalb eine sehr schwierige und höchstens bei hohen Glycerinpreisen lohnend. Man neutralisiert mit Schwefelsäure und lässt dann (nach Konzentration) die Salze möglichst auskrystallisieren; dann folgt Destillation im Dampfstrom. (Auch nicht destilliertes Glycerin mit hohem Salzgehalt gelangt direkt in den Handel.)

Bezüglich der weiteren Reinigung der Glycerine ist zwischen Raffination und Destillation zu unterscheiden. Zur Gewinnung von raffiniertem Glycerin, das noch gewisse Mengen nichtflüchtiger Stoffe enthält, wird das Rohglycerin auf 10° B. verdünnt, mit Tier-

kohle gereinigt, dann im Vakuum auf die richtige Konzentration eingedampft. Völlig reines, von nicht flüchtigen Stoffen freies Produkt wird als destilliertes Glycerin durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. Zur Destillation dient der von *Lehmann* konstruierte, in Fig. 131 dargestellte Apparat (*Muspratt* nach *Ost*).

Die mit dem Rohglycerin gefüllte geräumige Blase wird in ihrem unteren Teile von den Feuerungsgasen der darunter liegenden Feuerung bestrichen. In letzterer liegt ein Röhrensystem a, in welchem der zur Destillation dienende Dampf auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Der Dampf tritt vom Ueberhitzer aus durch Rohr b in ein Schlangenrohr, das in der Blase liegt und am Boden derselben

Fig. 131.



einen Brausenkopf trägt; durch letzteren tritt der Dampf in die zu destillierende Flüssigkeit. Das Glycerin dunstet im durchströmenden Dampfe ab und wird durch das Dampfgemisch in die Röhren c, d, e, f und schliesslich in die Kühlschlange g geführt. Diese liegt in einem mit kaltem Wasser gefüllten Behälter, von dessen oberstem Teile das heiss gewordene Wasser in einen Mantel einströmt, welcher das U-Rohr f umgiebt, und zwar tritt das warme Wasser an dem Schenkel ein, der dem Kühlgefäss zunächst zugekehrt ist, fliesst dem im Innern des Rohres passierenden Dampfstrom entgegen und gelangt durch eine Verbindungsröhre in den Wassermantel des Rohres e, wird auch hier am Dampfstrome vorbei geführt und geht von hier in die Ueberhitzer a. Die Röhren d und e erhalten keine Wasserkühlung. Es entsteht daher ein regelmässiges Temperaturgefälle und in Folge dessen wird in c und d fast wasserfreies Glycerin, in e und f glycerinhaltiges Wasser, in g

fast reines Wasser verdichtet. In dem tiefsten Punkt jeder der Röhren c, d, e, f ist ein Schwanenhalsrohr eingesetzt, durch welches dem Dampfe der Austritt daselbst versperrt wird, während die Destillate in die unter jedem Rohre befindlichen Behälter h fliessen und, jedes für sich, aufgefangen werden.

Molkereiprodukte.

Allgemeines. Zu den landwirtschaftlichen Industrien gehört die Molkerei, die Verwertung der Milch, Gewinnung von Rahm, Butter und Käse, die in neuerer Zeit immer mehr in Folge der Bildung von Molkereigenossenschaften in grösseren, rationeller arbeitenden Betrieben sich konzentriert.

Das Ausgangsmaterial ist die Kuhmilch, das Produkt der Milchdrüsen der Kühe, deren Hauptbestandteile Eiweisskörper (Caseïn neben etwas Albumin und peptonartige Körper), Fett, Milchzucker und Salze sind. Sie enthält den Milchzucker, die Salze und das Albumin in dem Wasser gelöst, das Caseïn in gequollenem Zustande; in dieser Flüssigkeit ist das Milchfett in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen emulgiert. Die Zusammensetzung der Kuhmilch ist nach *König* im Mittel von etwa 800 Analysen:

	Spez. Gew.	Wasser %	Caseïn %	Albumin %	N-substanz %	Fett %	Milchzucker %	Salze %
Minimum	1,0264	80,32	1,79	0,25	2,07	1,67	2,11	0,35
Maximum	1,0370	90,69	6,29	1,44	6,40	6,47	6,12	1,21
Mittel	1,0315	87,17	3,02	0,53	3,55	3,69	4,88	0,71

Der wertvollste Stoff der Milch ist das Fett, und nach dem Fettgehalte richtet sich im Molkereibetrieb der Preis der Milch.

Beim Stehen der Milch scheidet sich das Fett, in Folge seines geringeren spez. Gewichtes, oben als Rahm ab; dieser dient dann zur Bereitung von Butter; nach Abscheidung des Rahmes bleibt die Magermilch zurück. Wird die Milch in Folge der Einwirkung der Milchsäurebakterien sauer, indem ein Teil des Milchzuckers in Milchsäure übergeht, so scheidet sich das Caseïn (mit dem vorhandenen Fette) als Quark ab. Dieser Quark wird auf Käse verarbeitet. Die nach Entfernung des Quarkes verbleibende sauren flüssigen Teile, die Molken, dienen zur Gewinnung von Milchzucker. Wir haben hier also Butter-, Käse- und Milchzuckergewinnung zu besprechen. Vorher einige Worte über Konservierung und Kondensation der Milch.

Konservierung; Kondensation. Um die Milch, die bald saurer Gährung anheimfällt, wie wir gesehen, zu konservieren, müssen die vorhandenen Bakterien durch Erhitzen der Milch vernichtet werden. Der Zusatz chemischer Mittel ist entweder unwirksam (Soda, Bicarbonat, Aetzkalk, Borax, Borsäure), wenn wenigstens nicht unzulässig grosse Mengen gewonnen werden, oder bei Verwendung energisch wirkender Mittel (Salicylsäure) nicht unbedenklich. Ein kurzes Aufkochen der Milch genügt, um alle in derselben vorhandenen pathogenen und auch die weitaus grösste Anzahl der sonstigen Keime, besonders die für die Kinderernährung so gefährlichen Milchsäurebakterien zu töten. Völlige Sterilisierung der Milch erfolgt erst bei 120°; hiebei tritt aber Bräunung und Verlust an Aroma ein. Das Pasteurisieren der Milch, Erwärmen auf Temperaturen von höchstens 75°, konserviert nur dann richtig, wenn beim Erhitzen, beim Kühlen und beim Transport die nötige Vorsicht waltet. Zur Herstellung keimfreier Kindermilch ist (bei richtiger Durchführung) das bekannte *Soxhlet*'sche Verfahren wohl geeignet. Durch das besonders in Frankreich eingeführte Gefrierenlassen der Milch werden die Bakterien nicht getötet; dagegen kann durch starkes Abkühlen der Milch direkt nach dem Melken eine bedeutend langsamere Entwickelung der Keime bewirkt und so die Säuerung der Milch verzögert werden.

Unter kondensierter Milch versteht man auf $^1/_3$—$^1/_5$ ihres Volums im Vakuum eingeengte, gewöhnlich zur Erhöhung der Haltbarkeit mit Rohrzucker versetzte Milch. Sie wird meist in kleine Blechbüchsen verpackt, die bis auf 100° erwärmt und dann luftdicht verlötet werden.

Butterbereitung. Butter ist das mechanisch aus der Kuhmilch geschiedene Fett. Es enthält ausser den in anderen tierischen Fetten vorkommenden Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure beträchtliche Mengen der Glyceride niedermolekularer Fettsäuren: Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Die Zusammensetzung schwankt innerhalb gewisser Grenzen; *Spallanzani* giebt an:

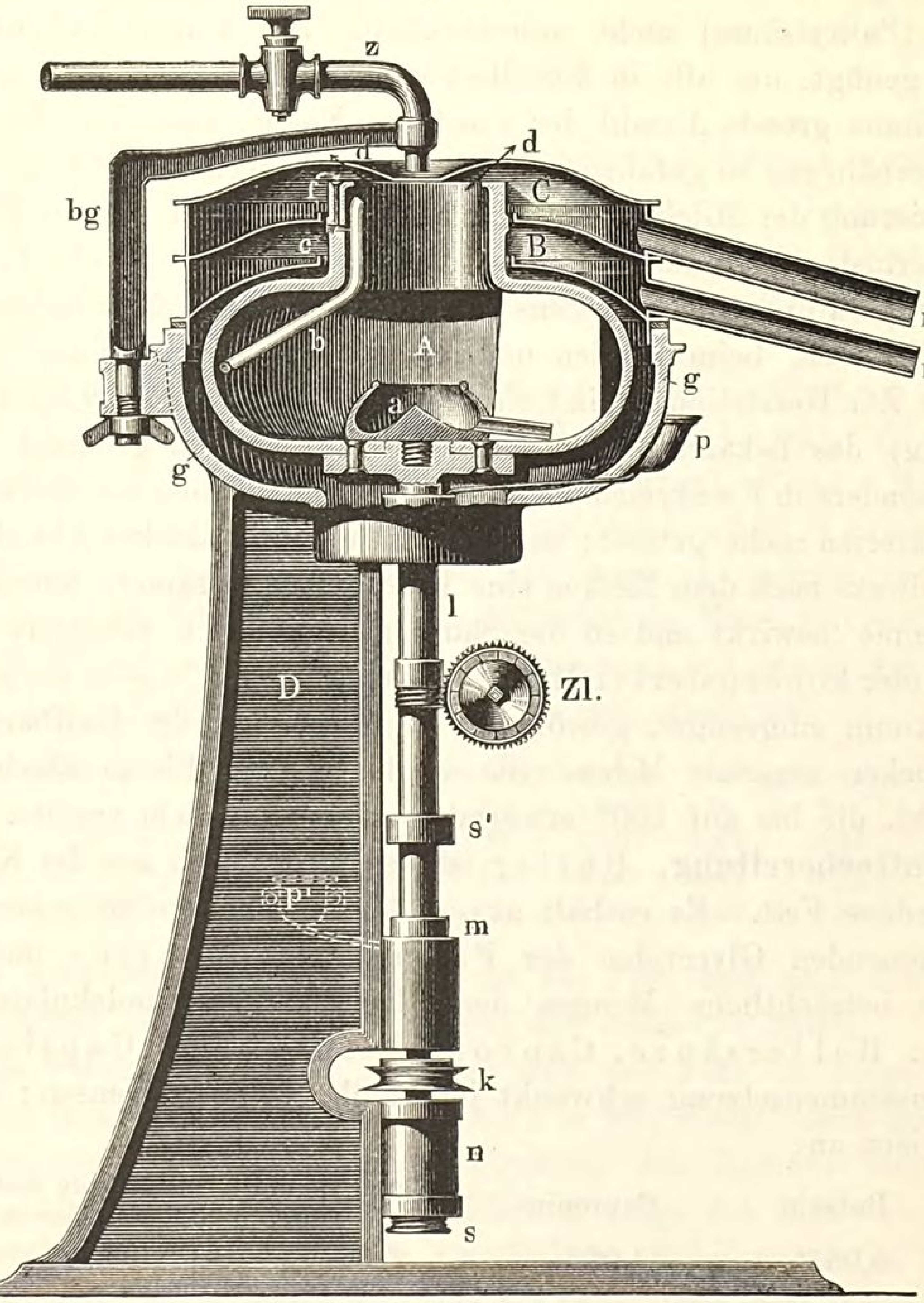
Butyrin	Capronin	Caprylin und Caprinin	Glyceride fester Fettsäuren
5,08 %	1,02 %	0,307 %	93,59 %

Eine gute Butter soll nicht mehr als 15 % Wasser, nicht weniger als 80 % Fett enthalten; der Gehalt an fettfreier organischer Substanz (Caseïn, Albumin, Milchzucker) soll nicht über 2 % betragen.

Lässt man Milch stehen, so scheidet sich, wie erwähnt, das Fett im Rahm ab, der etwa 30—50 % Fett neben Wasser und sonstigen Milchbestandteilen enthält. Nach diesem „Sauerverfahren" wird

heute noch in kleinen Betrieben der Rahm zur Buttergewinnung abgeschieden. In grösseren Molkereien wird er nach dem „S ü s s v e r f a h r e n“ durch Centrifugieren der Vollmilch gewonnen. Man erhält so statt der sauren Magermilch des früheren Verfahrens eine süsse Magermilch (Halbmilch).

Fig. 132.



Durch das Centrifugieren wird der spezifisch leichtere Rahm von der schwereren Magermilch rein mechanisch geschieden. Es sind hiefür eine ganze Reihe von C e n t r i f u g e n („M i l c h s c h l e u d e r n“) konstruiert, von denen ich *de Laval's* P a t e n t s e p a r a t o r (die s c h w e d i s c h e M i l c h c e n t r i f u g e) herausgreife. Wie aus Fig. 132 *(Lintner,*

Handb. d. landw. Gewerbe) ersichtlich, besteht derselbe in seinen Hauptteilen aus der runden, oben und unten flach gedrückten, aus Stahlblech gefertigten Lauftrommel A, welche bei einem grössten Durchmesser von 30 cm 7 l Milch fasst, der vertikalen Welle l, welche die Trommel trägt und durch eine in der Scheibe k laufende Schnur von einem Vorgelege aus in Bewegung gesetzt wird, aus dem eisernen Trommelmantel g und den Auffanggefässen B und C für Magermilch und Rahm. Mit der Welle l steht das Zählwerk Zl in Verbindung, welches je 100 Umdrehungen durch ein Glockenzeichen markiert und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Seperators (durchschnittlich 6000 Touren in der Minute) zu kontrollieren gestattet. Die Vollmilch fliesst durch Zulaufrohr z aus dem Vorwärmer (mit 25—30^0 Temperatur) in immer gleichem Strahle in die Mulde a auf den Boden der Lauftrommel A und gelangt durch das seitliche Rohr in die Trommel, in welcher sie durch eine aufrechtstehende Blechwand gezwungen wird, deren Drehung mitzumachen. Durch die Wirkung der Centrifugalkraft wird hier die Milch in Rahm und Magermilch zerlegt. Entsprechend den verschiedenen spezif. Gewichten bilden sich dabei 3 Schichten: die innerste ringförmige Schicht besteht aus Rahm, dann kommt eine Zone von Vollmilch und die äusserste Zone wird von der Magermilch gebildet.

Der Rahm wird bei A durch die fortwährend nachströmende Milch über den Rand des Trommelhalses herausgedrängt in den von übereinander gesetzten Blechtellern gebildeten Kranz C, aus welchem er durch Rohr r abfliesst. Die Magermilch wird durch Rohr b, welches bis nahe an die Trommelwandung reicht, abgeleitet und gelangt durch Oeffnung c in den Blechkranz B, von wo sie durch Rohr r abläuft. Durch eine bei f befindliche Schraube kann die Ausflussöffnung c verengert oder erweitert werden, wodurch innerhalb gewisser Grenzen die Entrahmung reguliert werden kann.

Soll der Separator in Betrieb gesetzt werden, so lässt man die Trommel zunächst leer laufen, bis die erforderliche Tourenzahl erreicht ist. — Der Ausrahmungsgrad beträgt 91—92 %.

Zur Gewinnung der Butter verwendet man nun sauren oder süssen Rahm. Aus frischer süsser Milch lässt sich Butter nicht gewinnen; die Verarbeitung saurer Milch ist durch die Einführung der Centrifugen in den Hintergrund getreten. Das Buttern besteht in andauernder mechanischer Bearbeitung des Rahmes (bezw. der Milch). Während man früher annahm, dass die Fettkügelchen von einer Caseïnhülle umgeben seien, die beim Buttern gesprengt werde, ist man jetzt durch *Soxhlet*'s Untersuchungen zu der Ansicht gekommen, dass durch

die beim Buttern stattfindenden Erschütterungen die flüssigen Fetttröpfchen in starren Zustand übergeführt werden. Das Buttern erfolgt in den Butterfässern, bei denen Stossbutterfässer, stehende und liegende Schlagbutterfässer und Roll- und Wiegebutterfässer zu unterscheiden sind.

Durch das Buttern wird das Butterfett von der zurückbleibenden Flüssigkeit, der Buttermilch, getrennt; die noch anhaftende Buttermilch wird aus der Butter durch Auskneten entfernt. Je sorgfältiger dies geschieht, desto haltbarer ist die Butter; zurückbleibende Eiweissstoffe veranlassen das Ranzigwerden der Butter. Am haltbarsten ist sorgfältig durch Umschmelzen gereinigtes Butterfett, ausgelassenes Butterschmalz. Auch durch Salzen kann die Haltbarkeit des Fettes erhöht werden. Vielfach wird auch die Butter, um den Anforderungen des Publikums zu genügen, gefärbt; bei Grünfütterung gewonnene Butter zeigt eine schöne gelbe Färbung.

Käsebereitung. Aus dem beim Gerinnen der Milch sich abscheidenden Quark (s. pag. 646) wird Käse bereitet. Das Gerinnen tritt ein in Folge von Säuerung, man kann aber auch die Milch durch Zusatz von Lab zum Gerinnen bringen. Die das Labferment enthaltende Labflüssigkeit, erhalten durch Extraktion von Kälbermägen oder durch Lösen käuflichen Labpulvers, wird ganzer oder abgerahmter Milch zugesetzt und diese so zum Gerinnen gebracht, wobei das niederfallende Caseïn Fett (auch Milchzucker) mit niederreisst.

Man lässt die Molken vom Quark ablaufen, schlägt den Quark in Tücher und presst die letzten Reste der Molken aus. Dann wird der Quark zerkleinert, mit Salz (auch Gewürzen) gemischt und geformt. Hat er genügende Festigkeit erlangt, so wird auf den Käsebrettern unter täglichem Umwenden getrocknet und schliesslich zum Reifen in den Käsekeller gebracht. Das Reifen erfolgt unter Mitwirkung von Spalt- und Schimmelpilzen, so dass der Käse im Wesentlichen ein mehr oder weniger fetthaltiges peptonartiges Fäulnisprodukt des Caseïns ist. Die verschiedenen Käsesorten lassen sich einteilen in Lab- oder Süssmilchkäse und Sauermilchkäse. Die Süssmilchkäse werden unterschieden als Rahmkäse, hergestellt aus Rahm oder Vollmilch und Rahm, z. B. Neuschateller- und Gervaiskäse, Stilton- und Briekäse, Stracchino; Fettkäse, aus ganzer Milch, z. B. Edamer, Schweizer, Limburger Käse, Chester-, Roquefortkäse etc.; halbfette Käse aus einem Gemisch von Vollmilch und teilweise entrahmter Milch, z. B. Gruyère- und Parmesankäse; Magerkäse, aus abgerahmter Milch, z. B. Simmenthaler Käse, auch Parmesankäse. Zu den Sauermilchkäsen

gehören die Mainzer Handkäse, die Harzer Käse, die grünen Kräuterkäse u. s. w. Ferner wären zu erwähnen die Molkenkäse, aus den Molken zu erhalten; es wird durch Kochen das Albumin, „der Zieger", gefällt. — Leider hat in neuerer Zeit die Fabrikation sog. Kunstkäse unter Zuhilfenahme von Margarine überhandgenommen.

Milchzuckergewinnung. Milchzucker wird in einzelnen Molkereien aus den durch Centrifugieren der Milch erhaltenen süssen Molken gewonnen; in den sauren Molken ist er zum guten Teile, wie erwähnt, in Milchsäure übergegangen. Es werden die süssen Molken in Vakuumkesseln zur Krystallisation eingedampft, die sandigen Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Wird auch in grösseren Krystallen erhalten durch Stehenlassen konzentrierter Lösungen, wobei sich an den eingestellten Holzstäbchen und auf Boden und Wandungen die Krystalle absetzen. — Verwendung findet der wenig süss schmeckende Milchzucker, $C^{12}H^{22}O^{11} . H^{2}O$, als Arzneimittel, Zusatz zu Kindermilch und beim Versilbern der Spiegel.

Margarine. Im Anschlusse an die Besprechung der Buttergewinnung sei auch der Fabrikation der Kunstbutter oder Margarine gedacht, die zuerst von *Mèges-Mouriès* auf Veranlassung *Napoleons III.* hergestellt wurde und deren Fabrikation sich jetzt so eingeführt hat, dass z. B. 1886 in Deutschland die Produktion auf 15000 t jährlich im Werte vom 18 Mill. Mark geschätzt wurde, wie die Kunstbutter auch überall ein Volksnährmittel geworden ist.

Verwendet wird (vgl. Tabelle pag. 639) besonders Ochsenfett, sog. Nierenfett (auch andere tierische Fette); dies wird bei 45° ausgeschmolzen, von den Gewebeteilen getrennt und nun nach Zusatz von etwas Salz in 20—25° warmen Räumen der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stunden wird mittelst hydraulischer Pressen getrennt in den festen Teil, das sog. Neutralstearin, das zur Verseifung geht und auf Kerzenmaterial verarbeitet wird, und in den flüssigen Teil, das sog. Oleomargarin. Dieses Oleomargarin enthält, in Folge obiger Trennung, relativ mehr Oleïn und erstarrt beim Abkühlen mit butterähnlicher Konsistenz. Während nun *Mèges-Mouriès* ursprünglich durch eine künstliche Verdauung (durch Zusammenbringen mit zerkleinerten Schweinemägen, Salzsäure und Phosphaten) diesem Fette das Butteraroma geben wollte, mischt man jetzt demselben Kuhmilch und Wasser, in welchem Milchdrüse extrahiert wurde, bei und verbuttert es, wie Rahm. Schliesslich wird es noch mit Curcuma, Safran etc. gefärbt und hat nun im Wesentlichen das Aussehen und annähernd den Ge-

schmack der Butter. — Neuerer Zeit werden der Kunstbutter auch Pflanzenöle (Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollensamenöl etc.) zugesetzt.

Geht die Fabrikation unter Beobachtung grosser Reinlichkeit und unter Verwendung bester Rohstoffe vor sich, so ist die „Margarine", wie sie bei uns offiziell genannt wird, ein gutes Volksnährmittel, dessen Verdaulichkeit jedoch hinter der der Kuhbutter etwas zurücksteht. Der Verkauf derselben ist durch Reichsgesetz geregelt.

Als „Mannheimer Kokosbutter" kommt neutrales, gereinigtes Kokosfett in den Handel, auch andere sog. „Speisefette" bestehen aus Kokosbutter und Palmkernöl.

Litteratur: *Schädler,* Technologie der Fette und Oele. — *Benedikt,* Analyse der Fette und Wachsarten. — *Deite,* Industrie der Fette; Seifenfabrikation; Parfumerie- und Toiletteseifen. — *Kirchner,* Molkereiwirtschaft. — *Fleischmann,* Molkereiwesen.

CELLULOSE; PAPIER.

Allgemeines. Indem ich nun zur Besprechung derjenigen Industrien übergehe, denen die natürlich vorkommenden Kohlehydrate (Cellulose, Stärke, Rohrzucker) als Ausgangsmaterial dienen, beginne ich mit der Cellulose und deren Benutzung zur Papierfabrikation; was bezüglich ihrer Verwendung als Textilfaser zu besprechen, soll später bei Färberei und Druckerei erwähnt werden.

Die Cellulose ($C^6H^{10}O^5$) steht in der Natur in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung: bildet sie ja das Gerüste aller Pflanzen. Doch ist nicht jede Cellulose resp. jede Pflanzenfaser zur Papierfabrikation geeignet: es kommt ausser dem Preis und der Möglichkeit hinreichender Reinigung auch ihre physikalische Beschaffenheit, die Länge der Faser, die Geschmeidigkeit und Festigkeit in Betracht. Es wurden nun im Laufe der Entwickelung der Papierindustrie verschiedene Rohmaterialien beigezogen. Wenn wir von den früheren Hilfsmitteln zur Ueberlieferung der Gedanken und Ereignisse (Stein, Erz, Blei, Elfenbein, Wachs, Tierhäute, Baumrinde, Baumblätter, Gewebe) absehen wollen, begegnen wir zuerst dem Papier aus den Stengeln der Papyrusstaude (Cyperus Papyrus). Dieses Papier wurde in Aegypten sicher schon im 16. Jahrhundert v. Chr., wahrscheinlich schon 2800 v. Chr. zum Schreiben benutzt; sein Gebrauch war noch zur römischen Kaiserzeit allgemein verbreitet. Allmählich wurde es aber immer seltener und man griff zu anderen Materialien. Nach der einen Annahme soll es zunächst im 11. und 12. Jahrhundert durch Baumwollenpapier und dann durch Leinenpapier verdrängt worden sein. Nach anderer Annahme gab es nie Baumwollen-, sondern nur Leinen- und Hanfpapier; die Anwendung des Leinenpapiers soll bis zum 10. Jahrhundert zurück-

reichen. Die älteste Nachricht über eine grössere Anlage zur Fabrikation datiert von 1380, wo *Ullmann Stromer* zu Nürnberg eine grosse Papiermühle errichtete.

Verwendet wurden früher zur Zerkleinerung der leinenen Lumpen „Stampf-“ und „Mahlgeschirre“; etwa 1670 kam das „holländische Geschirr“ (der „Holländer“) in Aufnahme.

In unserm vielschreibenden Jahrhundert reichten die Vorräte an Lumpen (Hadern) — denn nur diese Abfälle gewebter Stoffe kamen als Material für die Fabrikation in Betracht — nicht mehr aus, man griff zu anderen pflanzlichen Stoffen, von denen zwar viele vorgeschlagen wurden, aber nur wenige in genügender Menge zu beschaffen sind: das Stroh, das Espartogras (Alfafaser von Macrochloa tenacissima) und vor Allem das Holz mancher Laub- und Nadelhölzer. (Sonst kommen noch einigermassen in Betracht die Jutestoppeln und die Tauabfälle.)

Cellulosedarstellung. Gehen wir zur Besprechung der Gewinnung der Holzcellulose über, die jetzt das wichtigste Rohmaterial bildet. Die Holzfaser kann in zweierlei Weise gewonnen werden, entweder durch ein mechanisches Abtrennen auf dem Wege des Schleifens oder durch Zerstören der inkrustierenden Substanzen und der die Zellen verbindenden organischen Stoffe unter Anwendung chemischer Mittel. Beide Methoden kamen etwa zu gleicher Zeit auf und begründeten einerseits die Fabrikation von „Holzschliff“, andererseits die Herstellung der „Cellulose“. Der Begründer der hier nicht weiter zu besprechenden Holzschliffindustrie ist *Gottfried Keller* (1845); die allgemeine Einführung und Verbreitung derselben ist auf *Heinrich Völter* zurückzuführen. Die Gewinnung der Cellulose, d. h. der durch Einwirkung von Chemikalien freigelegten Holzfaser, hat eine längere Vorgeschichte, die etwa 1828 beginnt und 1864 schliesst; von da an wurde die Fabrikation im Grossen betrieben und 1872 auch in Deutschland eingeführt.

Die Herstellung von Cellulose oder „Holzstoff“ geschah früher ausschliesslich unter Verwendung von Natronlauge zur Lösung und Zerstörung der inkrustierenden Substanzen. Die Holzstämme (hauptsächlich von Coniferen) werden von Rinde, Aesten etc. befreit, zerkleinert und in schmiedeeisernen Kesseln mit Natronlauge (von 1,085 sp. Gew.) 2—3 Stunden bei 6—10 Atm. Druck gekocht. Der Inhalt der Kocher kommt in Behälter, aus denen die entstandene braune Lauge abfliesst; die Masse wird mit heissem Wasser gelaugt und in Waschmaschinen gewaschen. Man erhält so einen völlig zerfaserten, hellgrauen „Stoff“, der im Bleichholländer dann gebleicht wird. — Das

beim Kochen in Folge des Harzgehaltes des Coniferenholzes entweichende Terpentinöl wird zuweilen als Nebenprodukt gewonnen. Die braunen Kochlaugen werden durch Eindampfen, Kalcinieren und Kaustifizieren mit Aetzkalk regeneriert. — (In ähnlicher Weise werden Stroh und Espartogras in „Stoff" verwandelt.)

Dieses Natronverfahren ist jetzt grossenteils durch das Sulfitverfahren verdrängt; im Jahre 1891 wurden in Deutschland 150 000 t Holzstoff erzeugt, davon 137 500 t Sulfitcellulose und nur noch 12 500 t Natroncellulose. Die Herstellung von Sulfitcellulose wurde zuerst (unter Verwendung von Magnesiumsulfit) von *Ekmann* Ende der 60. Jahre versucht; *Francke* nahm dann Calciumsulfit, *Tilghmann* liess sich 1866 sein Verfahren patentieren, 10 Jahre später bildete *Mitscherlich* diese Fabrikation zu einer leistungsfähigen Industrie aus. Weiter machte sich *Ritter-Kellner* um diese Industrie verdient.

Beim Sulfitverfahren wird auch zunächst das Holz geputzt und zerkleinert (etwa auf Haselnussgrösse) und in eisernen, mit Blei oder mit Steinen und Cementmörtel ausgekleideten grossen Druckkesseln, den „Kochern", bei etwa 115° unter Druck (ca. 2½ Atm.) aufgeschlossen. Das Kochen erfolgt mittelst direkten oder indirekten Dampfes; eine Kochung dauert, je nach der Grösse der Kessel, bis zu 5 Tagen. Nach beendeter Kochung wird die noch vorhandene schweflige Säure durch das „Abgasen" entfernt (sie wird wieder zu Gute gemacht), dann wird der weisse Stoff (aus Klumpen von Fasern bestehend) von der braunen Lauge getrennt. Die Fasern werden in einen Brei verwandelt (indem sie durch enge Oeffnungen geblasen oder durch Quetschwalzen getrieben werden), dann durch Waschen und Schlämmen von Lauge, Schmutz und unaufgeschlossenen Knoten befreit, schliesslich durch Pressen in Form von Pappe gebracht. Für weisse Papiere wird die Cellulose im Holländer gebleicht.

Die Ausbeute beträgt 40 % und mehr; der Rest geht in die Lauge, in der sich Gerbsäuren, Harze, Essigsäure, Zuckerarten (z. B. Xylose $C^5H^{10}O^5$), stickstoffhaltige Körper etc. finden. Die schweflige Säure wirkt z. T. auch reduzierend und bleichend, wobei sie selbst in Schwefelsäure übergeht. Die Lauge passend zu verwerten ist trotz zahlreicher Bemühungen noch nicht gelungen. Vor dem Ablassen in die Flussläufe muss sie mit Kalk neutralisiert und geklärt werden, wofür *Franck* ein Verfahren (mit Regeneration der schwefligen Säure) ausgearbeitet hat.

Die Sulfitlauge wird in der Weise dargestellt, dass man Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt oder diese durch Rösten von Kiesen erzeugt (s. pag. 403) und die schweflige Säure dann in Türmen auf-

steigen lässt, die mit Kalksteinen beschickt sind, über welche Wasser herunterrieselt. Die nach öfterem Wiederaufpumpen von den Türmen schliesslich abfliessende Sulfitlauge enthält ca. 30 g SO^2 im Liter, $^1/_4$ bis $^1/_3$ davon Kalk gebunden. Sie enthält also freie schweflige Säure, die allein die inkrustierenden Substanzen löst; der Kalk dient beim Kochen hauptsächlich zur Bindung der gebildeten schädlichen Schwefelsäure. — Sulfitcellulose ist fester als Natroncellulose.

Papierfabrikation. Unter Papier versteht man die durch Verfilzung feiner Fäserchen hergestellten Blätter, deren Rohmaterialien oben erwähnt sind. Wie wir gesehen, wurde früher das Papier aus Gewebeabfällen (Lumpen, Hadern, Stratzen) gefertigt, bis man aus Not zu den Surrogaten greifen musste. Auch jetzt noch liefern Leinenabfälle das beste Papier; Baumwollabfälle geben rauhes Papier (Löschpapier), werden deshalb gern mit Leinenabfällen gemischt verarbeitet. Wolllumpen werden selten benutzt. Die Leinenlumpen werden meist auf spezielle Papiere verarbeitet, die gewöhnlichen Papiere erhalten Surrogatzusätze. Holzschliff wird meist mit Hadernzusatz verarbeitet; liefert ein Papier, das sehr rasch am Lichte sich durch Oxydation noch zurückgebliebener inkrustierender Substanzen bräunt. Holzstoff liefert schon besseres Papier, das sich aber auch nicht grosser Haltbarkeit erfreut. Ausser diesen und den andern erwähnten organischen Surrogaten finden auch anorganische Stoffe als Surrogate Verwendung, so Thon, Gips, Annalin (s. pag. 321), Milchweiss (pearl hardening, s. pag. 321), Baryumsulfat, gemahlener Bauxit und gefällte Magnesia.

Betrachten wir die Papierfabrikation aus Lumpen, wobei natürlich nur auf die chemischen Teilen näher eingegangen werden soll.

Die Lumpen werden zunächst sortiert, die einzelnen Sorten zerschnitten, trocken und nass (durch Kochen mit Lauge) gereinigt. Nun folgt die Zerkleinerung und Zerfaserung, die im sog. Holländer vorgenommen wird.

Das holländische Geschirr (Holländer, Stoffmühle) wirkt durch Zerreissen. Unterschieden werden Halbholländer zur Erzeugung von Halbzeug, Ganzholländer zur Erzeugung von Ganzzeug. Der Halbholländer zerfasert die vom Kochen kommenden Hadern, verwandelt sie in eine charpieähnliche Masse unter gleichzeitiger Waschung, Befreiung von Sand etc. Der Ganzholländer verarbeitet diese Masse weiter, so dass sie zur Papiererzeugung geeignet wird, und entfernt die vom Bleichen des Halbzeugs hier zurückgebliebenen schädlichen Stoffe. In beiden Fällen besteht der Holländer (Fig. 133, 134; *Muspratt*) aus

einem Behälter zur Aufnahme des Zeuges, dem Zerreissapparat und der Waschvorrichtung. C D ist der Kasten oder Back. Der Zerreissapparat wird gebildet aus der Walze Q auf der Welle O mit den Schienen oder Messern W und dem Grundwerke mit ähnlichen Schienen A, in dem

Fig. 133.

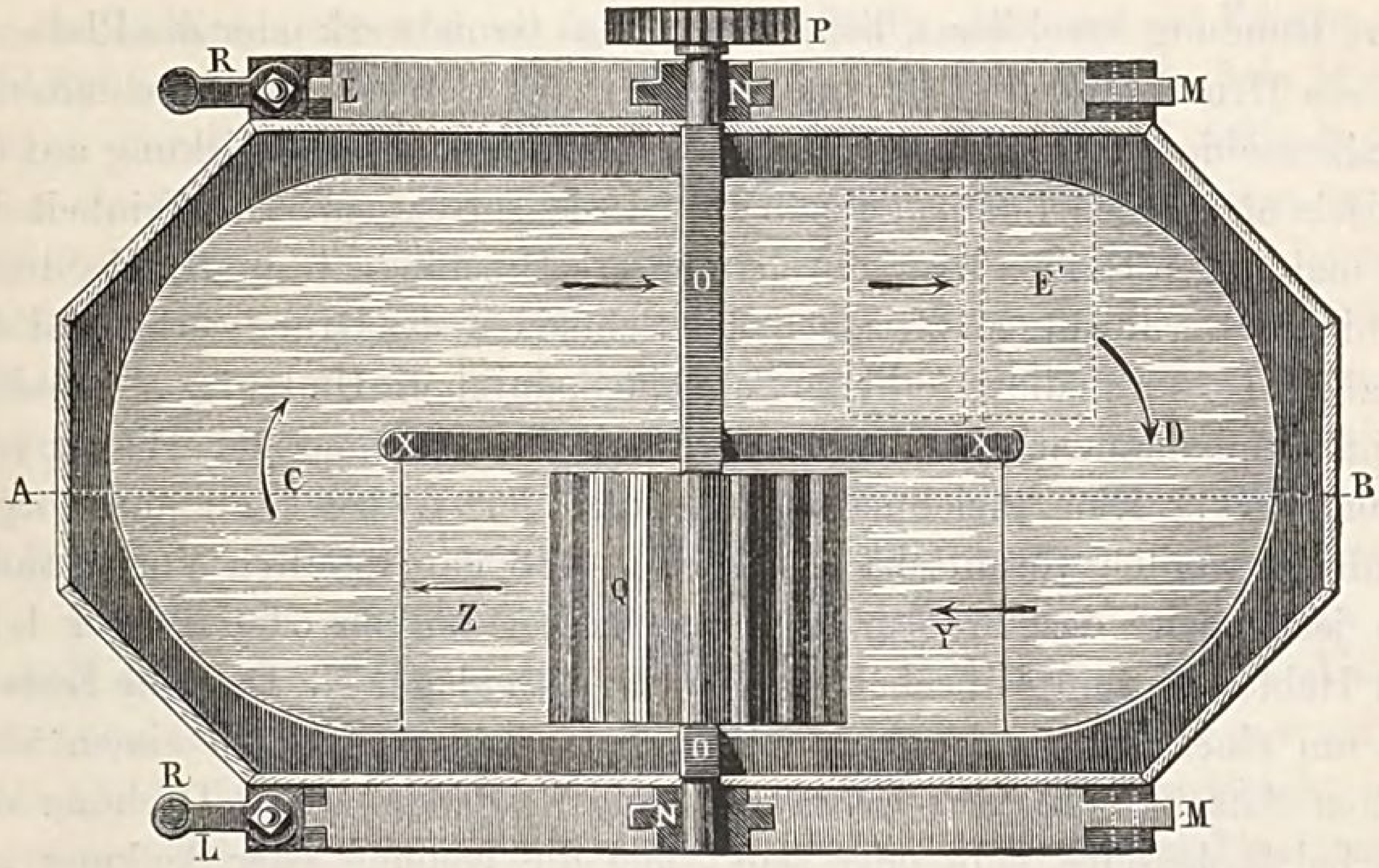
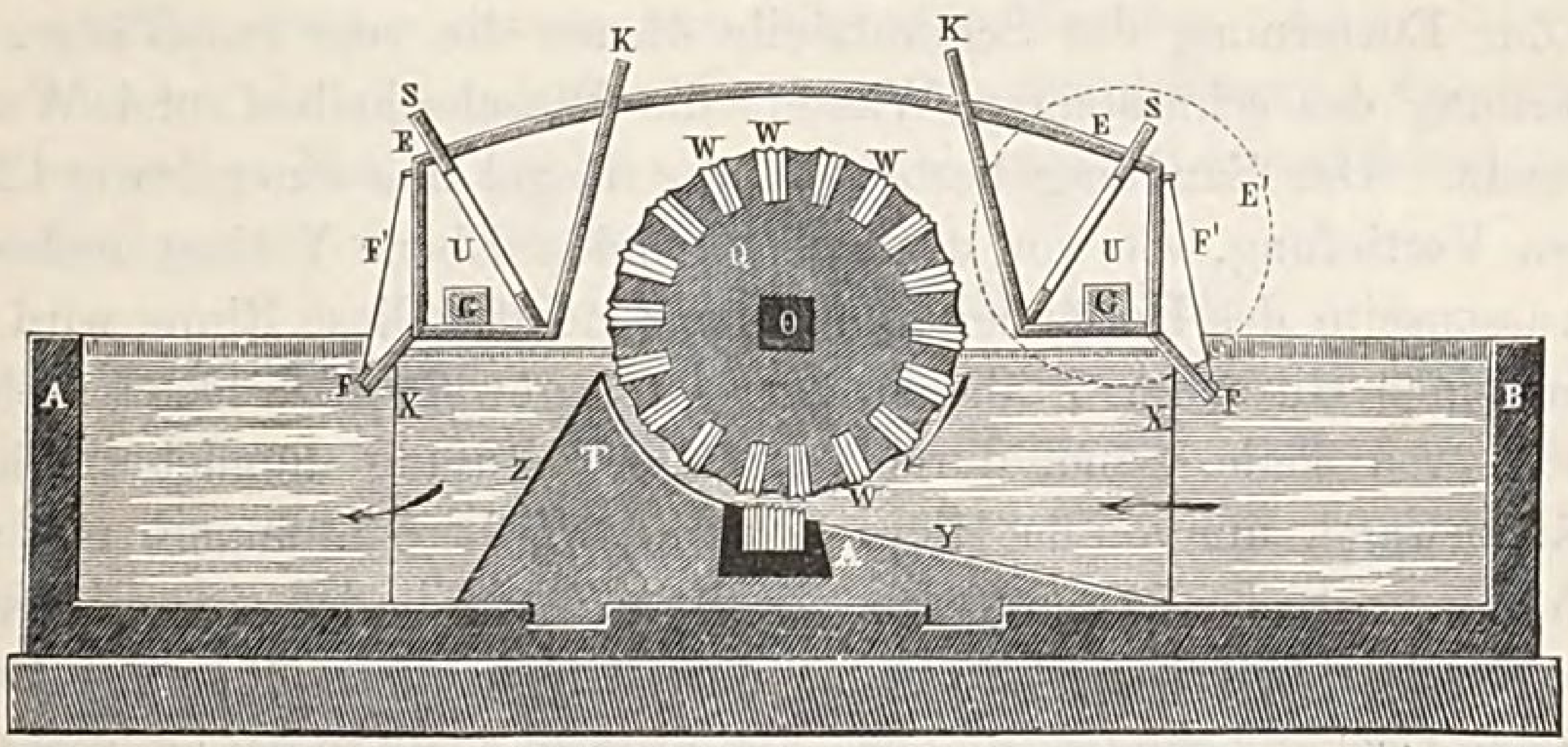


Fig. 134.



Kropfe T. Zur Waschvorrichtung gehört der Teil F F, E S K U G und die Waschtrommel E′.

Der an den Ecken abgerundete Trog wird durch eine Querwand X X in 2 Teile geteilt. Die Walze Q wird von der Welle O getragen, die quer über dem Kasten liegt und durch eine Riemenscheibe oder ein Zahnrad P in Umdrehung versetzt wird. Den wichtigsten Teil des Holländers bilden die Schienen, Metallstreifen, die parallel zur Achse so

weit aus der Oberfläche der Walze herausstehen, dass sie mit den Schienen im Grundwerk die Lumpen gehörig zermalmen können. Der unter der Walze liegende Kropf T steigt von einer Seite her, Y, etwa unter einem Winkel von 15° an, geht dann konzentrisch zur Walze in die Höhe und fällt nach der anderen Seite Z unter einem Winkel von 45° ab. An der Stelle, wo die sanfte Abdachung Y sich an die konkave Rundung anschliesst, befindet sich das Grundwerk oder die Platte A. Dieses Grundwerk besteht aus einer Anzahl Schienen, welche mit den Walzenschienen zusammenarbeitend eine scherenartige Wirkung auf die zwischentretenden Lumpen ausüben und sie zerreissen. Die Feinheit des zu mahlenden Stoffes wird durch mehrere Umstände bedingt, die durch Zahl der Berührungen zwischen den Schneiden des Grundwerks und der Walze, also durch die Anzahl der Schneiden, durch die Umlaufgeschwindigkeit, dann namentlich aber auch durch den Abstand der Walze vom Grundwerk. Eine gleichmässige Hebung der Walze kann nun vorgenommen werden vermittelst der in Fig. 133 dargestellten Vorrichtung. An jeder Seite des Troges liegt ein starker Balken oder Träger L M, der Hebladen, zum Aufheben der beiden Achsenlager N. Das eine Ende M ist um einen Zapfen drehbar, während das andere Ende in einem ähnlichen Ansatze an einer Schraube hängt, welche durch Drehung der Kurbel R dasselbe hebt oder senkt und die Hebung oder Senkung auf die Walze überträgt.

Zur Entfernung der Schmutzteile dienen die sog. Sandfänge, zur Entfernung des schmutzigen Wassers die Waschscheiben und Waschtrommeln. Der Sandfang besteht in der Regel aus einer etwa 12 cm breiten Vertiefung, die vor der aufsteigenden Ebene Y liegt und nach der Aussenseite des Holländers sich etwas neigt. Diese Rinne wird von einem feinen Gitter aus Stäbchen oder Drahtgewebe überdeckt, welches die schweren Teile, Sand, durchlässt. Der Sandfang mündet durch die Holländerwand, um von da leicht gereinigt werden zu können, und wird durch einen Schieber verschlossen. Die Waschscheibe ist ein mit feinem Drahtgewebe überzogener Rahmen, der sich in dem über der Walze liegenden Deckel befindet, um das Verspritzen des Zeuges zu verhüten, und Haube genannt wird. In Fig. 134 ist die Haube durch die Buchstaben E E angezeigt. Sie besteht aus zwei vertikalen Seiten und Endstücken von Holz, welche mit einem bogenförmigen Holzdeckel zu einem Kasten vereinigt sind. An jeder Seite der Walze befindet sich eine Waschscheibe S. (Die in der Zeichnung angebrachten Platten K sind vorläufig als nicht vorhanden zu betrachten.) Die Waschscheiben liegen

schräg in der Haube und schliessen zwei Räume U ab, welche durch zwei Rinnen nach aussen münden. Wenn nun die Walze in Bewegung ist, wodurch die Flüssigkeit des Troges in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung über Y nach Z geführt wird, so wird das Zeug mit grosser Gewalt gegen die Scheiben S geschleudert, in Folge dessen das Wasser mit den aufgelösten und fein verteilten Verunreinigungen durch das Sieb geht und in der Rinne abläuft, während die Fasern zurückbleiben und in den Kasten fallen. Das Wasser muss in dem Masse, wie es durch das Sieb der Waschscheiben und die Rinnen abfliesst, ersetzt werden, weil die Konsistenz des Zeuges unverändert bleiben muss. Die Zuführung desselben geschieht in der Regel aus höher gelegenen Behältern durch den Boden des Holländers, unmittelbar vor der steilen Fläche Z des Kropfes, vermittelst Röhren, welche mit Regulierungshähnen versehen sind. Nach beendigter Waschung werden die Waschscheiben mit den sog. blinden Scheiben KK, das sind schräg eingeschobene Holztafeln ohne Sieb, bedeckt oder der Holländer wird „verschlagen".

Kehren wir jetzt wieder zu unserer Betrachtung des Ganges der Fabrikation zurück! Die gereinigten Lumpen werden zunächst im Halbstoffholländer (der Halbstoffmühle) zerkleinert. Der so gewonnene „Halbstoff" wird in der Mühle gewaschen und dann gebleicht, was mittelst Chlorkalk oder Chlor geschieht. (Ueber elektrolytische Bleichung vgl. pag. 541). Da beim Bleichen stets im Stoff etwas Chlor zurückbleibt, setzt man beim nun folgenden Waschen „Antichlor" zu.

Als Antichlor finden Verwendung Zinnchlorür, Natriumsulfit und besonders Natriumthiosulfat, dessen Hauptwirkung auf der Umsetzung nach der Gleichung

$$2Na^2S^2O^3 + Cl^2 = Na^2S^4O^6 + 2NaCl$$

beruht, wobei freilich in geringerer Menge sekundäre Reaktionen einherlaufen, so dass auch Schwefel und Schwefelwasserstoff auftreten können. (Natriumsulfit als Antichlor bildet Salzsäure und Sulfat; zur Neutralisation der Salzsäure wird Soda zugesetzt. Zinnchlorür bindet das Chlor zu Zinnchlorid; auch hier wird Soda zugesetzt.)

Nach Waschung kommt nun der Stoff in den Ganzstoffholländer, wo er unter weiterer Zerfaserung in „Ganzstoff" („Ganzzeug") verwandelt wird.

Da der Stoff meist noch einen gelben Stich besitzt, setzt man beim „Bläuen" zur Wegnahme dieses gelben Stiches etwas Ultramarin, Indigo etc. zu, ebenso kann durch Zumischen von Farben (Erdfarben, Farblacke, Anilinfarben) das Papier im Zeug gefärbt werden. Auch

das Leimen des Papieres erfolgt im Holländer, wenn der Stoff auf der Maschine in Papier verwandelt werden soll.

Bei dieser „Massenleimung“ wird der Stoff mit einer Lösung von Harz in Natronlauge (vgl. pag. 632) gemischt und dann Alaun oder schwefelsaure Thonerde zugesetzt; auch wird zuweilen Stärke zugefügt. — In Folge der Spaltung des Aluminiumsulfates unter Freiwerden von Säure fällt Harzsäure (Harz) aus, die mit dem Stoffe gemengt bleibt und später dem Papiere die Eigenschaft des Fliessens nimmt, so dass es als Schreibpapier verwendet werden kann. Die Stärke, die hier zugesetzt wird, giebt der Flüssigkeit dicklichere Beschaffenheit und verhindert das Niederfallen der Harzsäure. — Gewöhnlicher Leim lässt sich hier seines raschen Faulens wegen nicht verwenden, aber bei oberflächlicher, nachträglicher Leimung beider Seiten fertigen Papieres wohl. (Animalische Leimung im Gegensatz zur vegetabilischen Leimung!)

Nun erfolgt schliesslich die Verarbeitung auf Papier selbst und zwar auf Hand- oder Maschinenpapier. Bei der Hand- oder Büttenpapierfabrikation geschieht die Verarbeitung des mit Wasser zu dünnem Brei verdünnten Stoffes zu Bögen durch Ausbreiten des Stoffs auf Sieben, durch Entwässerung dieser Stoffschichte und Verdichtung des gebildeten Filzes durch Handarbeit. Bei der Maschinenpapierfabrikation gelangt der Ganzstoff mit Wasser verdünnt auf die Papiermaschine, geht zunächst zur Entfernung von gröberen Teilen durch die sog. Knotenfänger (Siebe), fliesst von da auf das horizontal laufende, durch kleine Walzen getragene und durch grössere Walzen gespannte Metallsieb ohne Ende. Eine Schüttelvorrichtung bewirkt hier die Verfilzung der Fasern; auch findet durch Ablaufen und Absaugen teilweise Entwässerung statt. Das so gebildete noch lockere und feuchte Papier geht von hier nun zwischen Walzen zum Auspressen und Trocknen durch und wird am Ende der Maschine aufgehaspelt.

Auf die Details der Fabrikation, sowie auf die Erzeugung der verschiedenen Papiersorten, auf das Färben und Dekorieren einzugehen, ist hier nicht am Platze. Nur noch Folgendes über das Pergamentpapier! Dies wird hergestellt durch die kurz dauernde Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf ungeleimtes Papier. Es gehen dabei nach *Girard* die Fasern oberflächlich in sog. Hydrocellulose ($C^{12}H^{22}O^{11}$) über. Solches Pergamentpapier wird, mit Wasser befeuchtet, schlaff und weich, fault nicht und lässt Flüssigkeiten durch Dialyse passieren. Findet als Ersatz des tierischen Pergamentes zum Verschliessen

von Gläsern, zu künstlichen Wurstdärmen und zu dialytischen Zwecken (s. Zuckerfabrikation!) Verwendung.

Deutschland fabriziert nach *Hoyer* (1886) jährlich 244 300 000 kg Papier und verbraucht dazu 3 326 000 Ztr. gereinigte Lumpen, 1 600 000 Ztr. Holzschliff, 540 000 Ztr. Strohstoff, 120 000 Ztr. Cellulose, ausserdem Esparto, Jute etc., sowie anorganische Surrogate.

Litteratur: *Hoyer*, Die Fabrikation des Papieres. — *Schubert*, Cellulosefabrikation.

STÄRKE UND UMWANDLUNGSPRODUKTE.

Allgemeines. Nächst der Cellulose ist die Stärke das in der Natur verbreitetste Kohlehydrat. Sie ist nach *Sachs* das erste Assimilationsprodukt der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle und entsteht unter Vermittlung des Chlorophylls und unter dem Einflusse des Sonnenlichts aus Kohlensäure und Wasser, wofür (ohne Berücksichtigung der Zwischenstufen) die kurze Gleichung

$$6CO^2 + 5H^2O = C^6H^{10}O^5 + 6O^2$$

aufgestellt werden kann. Aus den Blättern, wo sie gebildet wird und sich anhäuft, wandert sie dann in Form von Zucker weiter und dient zu weiteren Stoffumwandlungen, oder sie wird aus Zucker wieder zurückgebildet und sammelt sich in bestimmten Organen der Pflanze als Reservestoff für spätere Vegetationsperioden an. Diese Organe (Samen, Knollen etc.) bilden nun das industrielle Rohmaterial für Gewinnung der technischen Stärke. Hieher gehören die Getreidekörner: Weizen (Roggen, Hafer); Mais und Reis; die Wurzelknollen der Kartoffel, Canna, Batate; die Wurzelstöcke der Maranta, Curcuma, des Manihot; das Mark der Sagopalme, die Früchte der Rosskastanie und der Banane.

In diesen Organen findet sich die Stärke als Stärkemehl (Satzmehl, Amylum) abgelagert; dies Stärkemehl ist ein weisses Pulver, glänzend, aus mikroskopischen Körnchen von organisierter Struktur bestehend, deren Form und Grösse für die einzelnen Pflanzen verschieden und charakteristisch ist, so dass man unter dem Mikroskope die einzelnen Stärkesorten unterscheiden kann. Die Stärkekörner der Kartoffel sind in ausgereiftem Zustande eiförmig mit deutlich ausgebildeten, um einen exzentrischen Kern schalig angeordneten Schichten. Die Stärkekörner von Weizen, Roggen, Gerste sind leicht davon zu

unterscheiden, doch untereinander sehr ähnlich. Wir sehen linsenförmige grosse Körner vermischt mit kleinen Körnern; mittlere Körner fehlen. Der Kern ist selten direkt sichtbar, wird aber häufig durch einen oder mehrere Risse angedeutet. Die Haferstärke besteht aus einfachen und zusammengesetzten Körnern; die einfachen Körner sind kugelig oder tonnenförmig, die zusammengesetzten Körner sind ellipsoidisch und bestehen aus 20—70 polyedrischen Teilkörnern. Auch die Reisstärke besteht aus einfachen und zusammengesetzten polyedrischen Körnern, ebenso die Maisstärke. Für alle diese Körner ist dann noch die Grösse charakteristisch. Spez. Gew. der lufttrocknen Stärke 1,5; ganz trockne Kartoffelstärke = 1,65. Lufttrockne Stärke enthält 15—20 % Wasser. Die Stärkekörner polarisieren das Licht ähnlich wie doppelbrechende Krystalle.

Die Zusammensetzung der Stärke ist $n(C^6H^{10}O^5)$, wobei n jedenfalls eine grosse Zahl ist. Man hat das Molekulargewicht der sog. löslichen Stärke zu bestimmen gesucht, doch werden sehr verschiedene Werte angegeben; *Brown* und *Morris* z. B. nehmen $[(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}]^5$ an. — In den Stärkekörnchen unterscheidet *Nägeli* zwei Modifikationen der Stärke: die in Hauptmenge vorhandene Stärkegranulose und die in weit geringerer Menge sich findende Stärkecellulose, erstere in viel kochendem Wasser löslich, letztere unlöslich. Bezüglich des Verhaltens zu Wasser ist Nachfolgendes zu bemerken: In kaltem Wasser ist die Stärke unlöslich; erwärmt man mit Wasser, so quellen die Körnchen auf, platzen und entleeren ihren Inhalt: es entsteht, bei genügender Stärkemenge, eine zähe, klebrige Masse, ein Kleister, der die Stärke in gequollenem Zustande enthält. Die Verkleistungstemperatur ist verschieden. Die meisten Stärkesorten zeigen schon bei 50—55° Quellungserscheinungen; die Kleisterbildung tritt ein

für Kartoffelstärke	bei	65° C
„ Weizenstärke	„	75—80° „
„ Maisstärke	„	75° „
„ Reisstärke, Gerste- und Roggenstärke	„	80° „
„ Haferstärke	„	85° „

Erhitzt man den Kleister in verschlossenen Gefässen über 120°, so tritt Lösung ein. Durch Jod wird die Stärke blau gefärbt. Es soll hiebei eine Verbindung $(C^{24}H^{40}O^{20})^6J^7$ oder $(C^{24}H^{40}O^{20}J)^4JH$ entstehen.

Durch Säuren wird das grosse, komplizierte Stärkemolekul in einfachere Molekule unter Wasseraufnahme gespalten. Es entsteht in der Kälte die sog. lösliche Stärke, beim Kochen findet tiefer greifende

Spaltung statt, durch welche die Stärke schliesslich fast völlig in Dextrose übergeführt wird:

$$n(C^6H^{10}O^5) + nH^2O = nC^6H^{12}O^6.$$

Der Vorgang verläuft aber unter Bildung einer Reihe von Zwischenprodukten, der sog. Dextrine. Wie dieser Abbau, diese Hydrolyse erfolgt, ist nicht mit völliger Sicherheit ermittelt. *Payen* u. A. nehmen an, dass das Stärkemolekul zunächst in die einfacheren Dextrinmolekule gespalten wird, die dann unter Wasseraufnahme Dextrose liefern, *Musculus* u. A. glauben, dass Dextrin- und Dextrosebildung gleichzeitig erfolgen. Ueber die Zahl der Dextrine gehen die Ansichten weit auseinander.

Von den entstehenden Dextrinen färbt das erste Produkt, das „Erythrodextrin", Jodlösung noch rot; die dann sich bildenden „Achroodextrine" geben keine Reaktion mehr.

Bei der (später ausführlicher zu besprechenden) Spaltung durch Fermente (Enzyme) entstehen Dextrine, Isomaltose, Maltose und Dextrose.

Als Rohmaterialien kommen für uns hauptsächlich Kartoffeln, Weizen, Mais und Reis in Betracht, und deren Verarbeitung soll zunächst besprochen werden. Von Umwandlungsprodukten sind dann Dextrin und Dextrose zu behandeln. Vorher sei noch die durchschnittliche Zusammensetzung der Rohmaterialien angeführt (nach *Lintner*):

	Kartoffel	Weizen	Mais	Reis (ungeschält)	Reis (geschält)
Wasser	76,0 %	13,5 %	13,0 %	9,55 %	13,11 %
Stickstoffsubstanz (N × 6,25)	2,1 „	12,5 „	9,8 „	5,87 „	7,85 „
Fett	0,2 „	2,0 „	4,6 „	1,84 „	0,63 „
Stärke	18,7 „	64,0 „	63,0 „	75,85 „ (Stärke und sonstige stickstofffreie Extraktstoffe)	76,75 „
Sonstige stickstofffreie Extraktstoffe	1,0 „	3,8 „	5,7 „		
Rohfaser	0,8 „	2,5 „	2,4 „	5,80 „	0,63 „
Asche	1,2 „	1,7 „	1,5 „	1,09 „	1,01 „

Kartoffelstärke. Die Kartoffel, die Wurzelknolle von Solanum tuberosum, war als billigster Rohstoff, neben Weizen, in Deutschland das hauptsächlichste Rohmaterial zur Gewinnung der Stärke; in neuerer Zeit macht diesen der Reis starke Konkurrenz. Der Stärkegehalt schwankt in den einzelnen Varietäten und dann auch bei derselben Varietät innerhalb weiter Grenzen, kann 28—29 % erreichen, sinkt aber auch auf 13—14 %. Der mittlere Gehalt (vgl. oben) ist 18,7 %; Gehalte über 20 % sind schon als hohe zu bezeichnen. Für die Fabrikation kommt aber nicht nur die Menge, sondern auch die Grösse der Stärkekörner in Betracht. Die stickstoffhaltigen Bestandteile be-

stehen nur etwa zur Hälfte aus Proteïnstoffen, sonst sind noch vorhanden Asparagin, Lencin, Tyrosin etc. sowie (besonders in keimenden Kartoffeln) das giftige Solanin. Von stickstofffreien organischen Stoffen sind neben der Stärke Zucker, Gummi, Oxalsäure, Citronensäure etc. nachgewiesen. Das Mark (die „Pülpe") besteht aus Cellulose, Pektinstoffen und inkrustierenden Substanzen.

Das spez. Gewicht der Kartoffel schwankt zwischen 1,08—1,15; da es hauptsächlich durch den Stärkegehalt der Kartoffel bedingt wird, bedient man sich der Bestimmung des sp. G. der Kartoffeln (durch Abwägen in der Luft und im Wasser) zur Ermittelung des Stärkegehaltes.

Die Kartoffeln halten sich des hohen Wassergehaltes halber nicht lange, sie werden deshalb möglichst rasch aufgearbeitet. Lagert man sie (in Mieten oder Kellern), so nimmt zunächst der Stärkegehalt scheinbar zu. Dies rührt von einer Abnahme des Wassergehaltes her; in Wirklichkeit findet durch Atmung Verlust an Stärke statt. Diese wird zunächst in Zucker und dann in Kohlensäure übergeführt. Bei langsamem Gefrieren erleidet die Ausatmung der Kohlensäure Verzögerung, die Zuckerbildung geht weiter, daher Anhäufung von Zucker und der süsse Geschmack gefrorner Kartoffeln. Beim Faulen (Nassfäule und Trockenfäule) wird hauptsächlich Zellgewebe und Fruchtsaft verändert, was im Betriebe Schwierigkeiten bereitet.

Bei der Gewinnung der Stärke aus den Kartoffeln handelt es sich hauptsächlich um mechanische Operationen, da die Stärke in dem Gewebe locker eingelagert und nicht wie z. B. beim Weizen mit dem Kleber zusammengebacken ist. Es handelt sich nur darum, die Zellen zu zerreissen und aus dem Brei die Stärke herauszuwaschen und von den Zelltrümmern und sonstigem Zellinhalt zu trennen.

Es werden die Kartoffeln in Waschmaschinen (Siebtrommeln mit Schlägern) gewaschen und gelangen dann zum Zerkleinern auf die Reibe. Von Reibmaschinen sei hier die an die alte *Thierry*'sche Reibmaschine anschliessende Reibe der Maschinenfabrik *Buckau* in Fig. 134, 135 *(Stammer, Zuckerfabrikation)* abgebildet und besprochen.

Thierry's Reibe bestand aus einem hölzernen oder gusseisernen Gestelle, auf welchem eine gewöhnlich hölzerne Walze (Trommel) lag, deren Umfang mit Sägeblättern besetzt war. Etwas über der Achse der Walze lag in einer zur Walze hin geneigten Ebene ein Kasten, der sich gegen die Walze hin etwas verengte und durch eine Zwischenwand in zwei Fächer geteilt war. Durch diese Fächer gelangten die Kartoffeln zu der mit Sägezähnen besetzten Reibfläche und zwar wurden

sie durch Drücker (Poussoir's) in jedem Fache an die Reibfläche gedrückt und nachgeschoben. Das Reibsel floss, durch wenig auf die Walze zugelassenes Wasser beschleunigt, in den untenstehenden Reibselbehälter. *Fesca* führte statt der Sägeblätter R e i b b l e c h e ein. Bei der hier abgebildeten Reibmaschine ruht die Trommel AA auf dem Gestell B, welches mit dem Breitroge C zusammen auf der Grundplatte befestigt ist. An beiden Enden der Trommelwelle befinden sich die Riemenscheiben D, welche die Trommel von der unter dem Fussboden

Fig. 135.

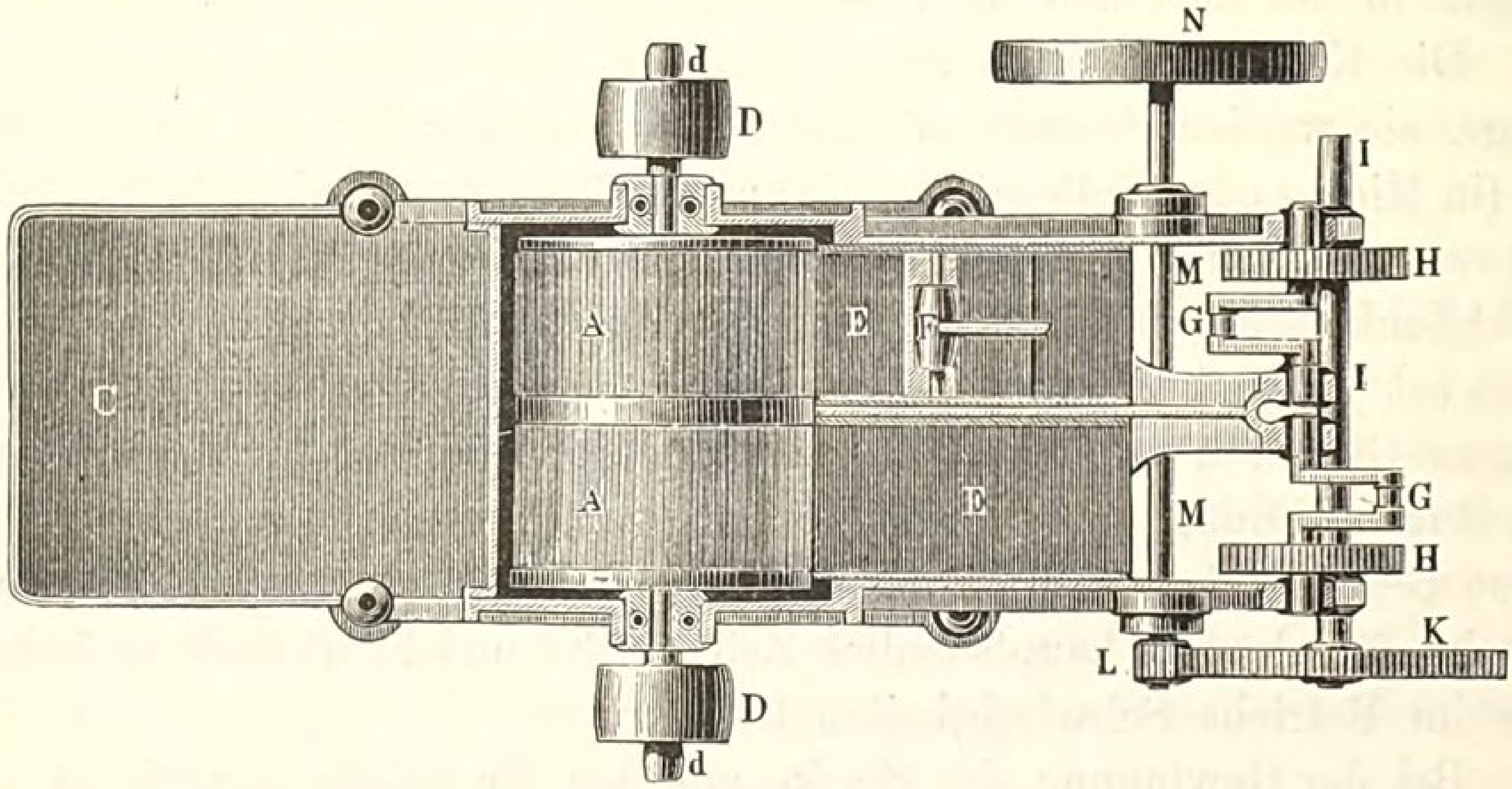
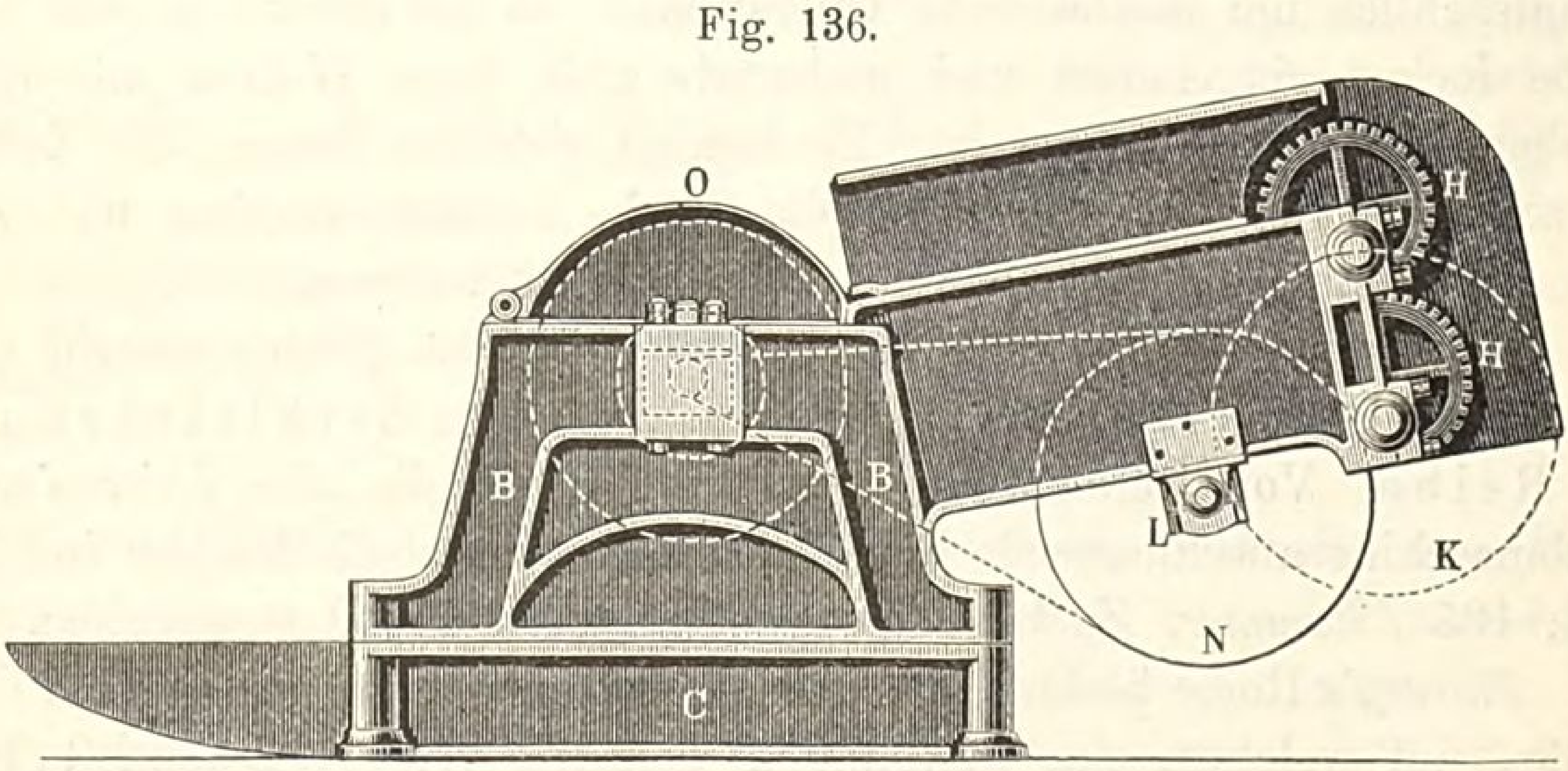


Fig. 136.



befindlichen Betriebswelle aus in Bewegung setzen; die kleinen Scheiben d dienen zur Uebertragung der Trommelbewegung auf den Mechanismus der Poussoirs F. Diese gleiten in den Füllrinnen EE entsprechend den beiden Trommelhälften. Sie werden von (an den Krummzapfen GG sitzenden) Stangen getrieben, welche ihre Umdrehung durch die Welle L

mittelst eines Systems elliptisch geformter Zahnräder HH erhalten. Die Zahnradwelle II wird von der Riemenscheibe N aus, die mit d durch einen Riemen verbunden ist, unter Vermittelung des auf der Welle M sitzenden Getriebes L und des Zahnrades K in eine entsprechend langsame Bewegung versetzt. Hiebei bewirkt die elliptische Gestalt der Räder HH, dass die Poussoirs F nur allmählich gegen die Trommel vor-, aber sehr rasch von derselben zurückbewegt werden, so dass die Dauer des Andrückens der Kartoffeln an die Trommel eine erheblich längere als die des Zurückziehens ist, während dessen die betreffende Hälfte der Reibetrommel ohne Arbeit bleibt. Die Haube O bedeckt die Trommel und verhindert das Verspritzen des Breies, welcher mit Heftigkeit in den Trog C geschleudert wird. In diesem bringt man zweckmässig ein Rührwerk an, um den Kartoffelbrei mit dem von oben auf die Reibe zufliessenden Wasser gleichmässig zu vermischen.

Der von der Reibe kommende Brei besteht aus freier Stärke, der zerkleinerten Kartoffelfaser (Pülpe) und dem durch Wasser verdünnten Fruchtsafte. (Nur die Stärke der geöffneten Zellen lässt sich gewinnen, die Stärke, die noch in den Zellen eingeschlossen ist, 10—15 %, geht mit der Pülpe verloren.) Um nun die Stärke von der Pülpe zu trennen, bringt man den Brei auf Siebvorrichtungen (Schüttelsiebe, Bürstencylindersiebe etc.), auf denen er durch Wasser ausgewaschen wird: die Stärke tritt, in Wasser aufgeschwemmt, als „Stärkemilch“ durch das Sieb, die Pülpe bleibt zurück.

Die ablaufende Stärkemilch enthält ausser der Stärke noch das Fruchtwasser und Faserteilchen, die durch die Siebe gegangen sind. Um nun die spezifisch schweren Stärkekörner von Flüssigkeit und Fasern zu trennen, lässt man sie entweder sich in Gruben absetzen oder lässt sie über lange geneigte Flächen, sog. „Fluten“, oder durch „Rinnen“ mit geringem Gefälle fliessen. Die spezifisch schwere Stärke setzt sich zuerst ab, das Fruchtwasser hält die feinsten Körnchen und die Fäserchen noch suspendiert. Der Stärkebrei wird dann zu weiterer Reinigung in Quirlbottichen mit Wasser mehrmals aufgerührt und so Stärke von verschiedener Reinheit gewonnen. Unten sitzt — nach dem Absetzen — weisse reine Stärke, oben faserhaltige graue Stärke, die als „Schabestärke“, „Schmutzstärke“, „Schlammstärke“ von der reinen Stärke durch Schaben oder Schneiden mit Messern getrennt wird.

Zum Entwässern der Stärke, als Vorbereitung für das Trocknen, benutzt man Centrifugen. Es werden in der Stärkefabrikation zweierlei Centrifugen angewendet mit massiven oder durchbohrten Wandungen der Lauftrommel. Ersteres ist bei den Raffinier- oder Rohstärkecentri-

fugen der Fall, die indessen nur für Weizen-, Reis- und Maisstärkefabrikation in Betracht kommen, letzteres bei den hier in Frage stehenden Entwässerungscentrifugen. Die in die rotierende Trommel einfliessende Stärkemilch wird gegen die Wandung geschleudert; die Stärke setzt sich in Form eines Ringes ab, das Wasser wird aus der Stärke heraus durch die Siebwandung gepresst. Während die aus dem Quirlbottiche kommende „grüne“ Stärke ca. 45 % Wasser enthält, hat die von der Centrifuge kommende einen Wassergehalt von 36—38 %. Da gute Ware nicht über 20 % Wasser enthalten soll, wird die Stärke nun noch getrocknet, was meist in Trockenstuben auf Holzhorden geschieht. Um Verkleisterung zu vermeiden, was besonders bei wasserreicherer Stärke zu befürchten, darf nur langsam getrocknet und nur allmählich die Temperatur gesteigert werden (am besten nicht über 25°). Man trocknet auf 16—18 % Wasser ab; weiter getrocknete Stärke würde aus der Luft wieder Wasser anziehen.

Die Kartoffelstärke wird zum grossen Teile als grüne Stärke auf Dextrin und Dextrose verarbeitet; in den Handel kommt sie in feinem Pulver (als „Kartoffelmehl“) oder in Stücken. Zur Erzeugung von Mehl müssen die Klümpchen zerdrückt werden (Mahlen und Sichten der Stärke). Die Ausbeute beträgt $^3/_4$—$^5/_6$ der in der Kartoffel vorhandenen Menge. Als Abfälle ergeben sich die Pülpe, die verfüttert wird, und das Waschwasser (Fruchtwasser), das am besten zur Berieselungszwecken verwendet und so unschädlich gemacht wird.

Kranke Kartoffeln werden am besten nach dem von *Völker* (1832) eingeführten Verfahren verarbeitet. Es werden die Kartoffeln in Scheiben zerschnitten, mit warmem Wasser gelaugt, auf Haufen geschichtet und nun einer Selbstgährung, „Verrottung“, überlassen. Wird diese Verrottung durch Umschaufeln geregelt, so werden nur die Eiweissstoffe zersetzt und die Zellen gelockert, die Stärke aber nicht angegriffen, so dass sie dann leichter durch Auswaschen gewonnen werden kann.

Weizenstärke. Während in den Kartoffeln die Stärkekörner locker im Gewebe liegen, sind im Mehlkörper der Weizenkörner, der Körner der verschiedenen Triticumarten, die Stärkekörner durch Eiweissstoffe mehr oder weniger verkittet, was ihre Abscheidung erschwert. Es beträgt der Stärkegehalt im Durchschnitt (s. o.) 64,0 %, kann über 70 % steigen und auf 56 % herabsinken. Die stickstoffhaltigen Substanzen (Proteïnkörper) bestehen nach *Ritthausen* aus Albumin, Glutencaseïn, Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin. Letztere drei, die in der Menge überwiegen, bilden den sog. Kleber. Macht

man mit Wasser aus Weizenmehl einen Teig und wäscht ihn unter Wasser aus, so bleibt der Kleber als gelbgraue, elastischzähe Masse zurück. Beim Trocknen wird er hornartig, ist in kaltem Wasser kaum, dagegen in sehr verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Sonst sind Zucker und Gummiarten nachgewiesen. Weizen wird bei uns und besonders in Russland auf Stärke verarbeitet.

Zur Gewinnung der Stärke werden das Halle'sche oder Gährungsverfahren und das Verfahren ohne Gährung angewendet. Ersteres liefert neben der Stärke nur saure Kleberstärke, die lediglich als Schweinefutter zu verwerten, letzteres dagegen Stärke, Kleberstärke und sog. süssen Kleber, also drei Handelsprodukte. Es ist deshalb bei Verarbeitung kleberreichen Weizens letzteres Verfahren vorzuziehen; liefert auch nicht so übelriechende Abwässer.

Beim Gährungsverfahren wird der Weizen zuerst in Wasser eingequellt (in hölzernen oder eisernen Bottichen), ähnlich wie dies für die Gerste der Brauereien zu besprechen sein wird. Sind die Körner genügend durchweicht, ist das Wasser bis ins Innere eingedrungen und lässt sich das Korn zwischen den Fingern leicht zerdrücken, so folgt das Zerquetschen zwischen Walzen; dadurch sollen die Samenschalen geöffnet und die Zellen, in denen das Stärkemehl eingelagert ist, zerrissen werden.

Nun wird die Masse zur Gährung in Bottiche oder Cisternen gebracht und mit Wasser zu dickflüssigem Brei verrührt. Durch Zusatz von etwas Sauerwasser von einer vorausgegangenen Operation wird die Gährung eingeleitet; der Eintritt giebt sich durch Entwickelung von Gasblasen zu erkennen. Zuerst tritt alkoholische, bald aber saure Gährung ein, wobei einerseits aus Alkohol Essigsäure, andererseits aus Kohlehydraten Milch- und Buttersäure entstehen. Sowohl durch diese Säuren, als auch durch Fermentation, von Bakterien ausgehende Vorgänge, wird der Kleber teils gelöst, teils in der Weise verändert, dass er später leichter von der Stärke zu trennen ist. Bei 15—20^0 dauert die Gährung 10—14 Tage.

Nach vollendeter Gährung muss die Masse rasch verarbeitet werden, da sonst faulige Gährung eintritt. Man lässt das Sauerwasser abfliessen und behandelt den Rückstand in einer Waschtrommel mit Wasser. Die Trommel wird unter Zufluss von Wasser in Drehung versetzt, die Rohstärkemilch dringt durch die Siebwandung durch, gelangt in einen Kasten und fliesst nach den Absetzbottichen. In der Rohstärkemilch befinden sich neben der Stärke Hülsenfragmente und Kleberflöckchen;

ein Teil der Stärke ist mit dem Kleber zu sog. Kleberstärke innig vereinigt. Die in der Trommel verbleibenden Rückstände (Hülsen, Keime und saurer Kleber) werden als Schweinefutter verwertet.

Die Reinigung der Rohstärkemilch erfolgt teils in Quirlbottichen oder Rinnen, teils in Rohstärkecentrifugen. Lässt man die Milch durch ein Schüttelsieb in Quirlbottiche fliessen und dort absitzen, so erhält man eine untere grösste Schicht von fast reiner Stärke, eine mittlere von Kleberstärke und eine obere von saurem Kleber und Hülsenresten. Man rührt nach Entfernung der Hauptmasse des Wassers die oberen Schichten auf und lässt sie vorsichtig abfliessen; die untere (Stärke-)Schicht wird von neuem aufgeschwemmt und über ein Sieb in das sog. Mehlbassin geführt, wo sich reine Stärke absetzt. — Die mit dem Wasser abfliessenden unreinen Stärken werden auf Rinnenapparaten weiter verarbeitet. — Statt zu schlämmen, verarbeitet man die Rohstärke auch mittelst der Rohstärkecentrifuge (s. o.). Die reine Stärke lagert sich zunächst der Wandung der Trommel ab, dann folgt Kleberstärke, dann Kleber und schliesslich das Wasser. Das Entwässern erfolgt, ähnlich wie bei Kartoffelstärke, durch Centrifugieren oder durch Abnutschen oder endlich durch Ausbreiten auf poröse Ziegel oder Gypsplatten. Das Trocknen erfolgt im Sommer auf luftigen Böden, im Winter in Trockenstuben, deren Temperatur allmählich auf 30—75° gesteigert wird. Wird die in Stücke geformte Stärke bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so entstehen leicht Schimmelvegetationen, die durch Abschaben der äusseren Schicht entfernt werden.

Die Weizenstärke kommt meist in Form unregelmässiger Stücke in den Handel; das Bindemittel ist der noch vorhandene Kleber. Um reinweisse Strahlenstärke herzustellen, wird der Kleber möglichst ausgewaschen; dann dient Dextrinlösung als Klebemittel. Die Stärkekuchen werden ferner beim Trocknen mit Papier umhüllt, um das Zerfallen zu verhüten. Es bilden sich beim Trocknen Sprünge und die Masse zerfällt in die beliebten Strahlen. Stengelstärke wird geformt. Zur Herstellung von Puder (Mehl) muss der Kleber völlig (durch etwas Ammoniak) entfernt werden. Gelbliche Färbung wird durch Ultramarin oder Indigocarmin verdeckt.

Beim Verfahren ohne Gährung wird entweder nach dem elsässischen Verfahren ungemahlener Weizen oder nach dem Martin'schen, bezw. Fesca'schen Verfahren Weizenmehl verarbeitet. Beim elsässischen Verfahren wird eingequellt und zerquetscht; dann folgt das Auswaschen der Stärke, was wegen der zähen Beschaffenheit des Klebers Schwierigkeiten bietet. Es wurde

früher durch Treten der in Säcke gefüllten zerquetschten Masse unter Wasser bewirkt, jetzt verwendet man Auswaschmaschinen. Aus der Rohstärkemilch erhält man dann — ähnlich wie bei andern Verfahren — durch Reinigen und Trocknen reine Stärke, ferner graue Kleberstärke. Der Auswaschrückstand, aus Kleber und Hülsen bestehend, wird als Viehfutter verwendet oder es wird daraus Kleber (für Maccaroni, Graupen) durch Enthülsen hergestellt. (Zum Enthülsen dienen rotierende, innen mit vorstehenden Spitzen versehene Trommeln, an deren Spitzen der Kleber hängen bleibt, während die Hülsen durch Wasser fortgeführt werden. Der Kleber wird ausgewalzt und getrocknet und kommt als Lucin in den Handel, als Ersatz für Albumin in der Zeugdruckerei). — Beim *Martin*'schen Verfahren wird Weizenmehl mit Wasser zu Teig geformt und dieser Teig nach kurzem Liegen in Auswaschapparaten ausgeknetet. *Fesca* mischt direkt im Mischapparat mit Wasser und schleudert in der Rohstärkecentrifuge ab.

Ueber die Ausbeute giebt *Fesca* folgende Zahlen, auf 100 kg Weizen berechnet:

I. Gährungsverfahren: 58,9 kg lufttrockne Primastärke, 5,6 kg lufttrockne Kleberstärke, 11,5 kg Hülsen, 24,9 kg Verlust durch das Ablaufwasser.

II. Elsässisches Verfahren: 54,2 kg lufttr. I. Stärke, 0,7 kg lufttr. Kleberstärke, 11,7 kg lufttr. Klebermehl, 17,8 kg lufttr. Hülsen und Kleber, 1,3 kg lufttr. Kleie, 14,3 kg Verlust.

III. Martin's Verfahren: 44,7 lufttr. I. Stärke, 22,5 kg lufttr. Kleberstärke, 13,3 kg lufttr. Kleber, 19,5 kg Verlust.

IV. Fesca's Verfahren: 40,0 kg lufttr. I. Stärke, 54,3 kg lufttr. Klebermehl (Kleber und Kleberstärke), 5,7 kg Verlust.

Maisstärke. Das Korn des Mais (Zea Maïs, in verschiedenen Varietäten vorkommend) enthält 63,0 (56—70) % Stärke; die Stickstoffsubstanz besteht vorwiegend aus Pflanzenfibrin (vom Glutenfibrin etwas verschieden und den äusseren Schichten des Korns hornige Beschaffenheit erteilend). Sonst ist Zucker (Rohrzucker) und Gummi vorhanden. Das Korn besitzt einen grossen Keimling, der reich an Fett und Proteïnstoffen ist und zweckmässig vor der Verarbeitung auf Stärke entfernt wird. Wird besonders in den Donauländern und in Nordamerika verarbeitet.

Der Mais wird entweder ganz oder zerkleinert (unter Entfernung des Keimlings) verarbeitet. Er wird in alkalischem Wasser geweicht, auf Nassmühlen oder zwischen Walzen zu feinem Brei zermalmt, der Brei dann in Bottichen mit sehr verdünnter schwefliger Säure oder mit

Ammoniak behandelt, um die Stärke möglichst frei zu machen (s. Allgemeines!). Nach wiederholtem Umrühren bleibt die Masse sich selbst überlassen zum Absetzen; der Bodensatz wird (nach Ablassen des Wassers) auf Sieben ausgewaschen und die Rohstärkemilch auf Rinnen oder mit der Centrifuge gereinigt. Dann folgt Entwässern und Trocknen. — „Maizena" und „Mondamin" sind Maisstärke.

Reisstärke. Das Reiskorn (von Oryza sativa) ist von einer mit dem Kerne nicht fest verwachsenen Schale (Spelze) und der sog. Silberhaut umgeben. Diese müssen entfernt werden. Die Schale ist ohne Wert, die Silberhaut bildet als „Reisfuttermehl" einen eigenen Handelsartikel. Das Rohmaterial der Stärkefabrikation bildet der bei der Gewinnung von „Kochreis" abfallende „Bruchreis". Zusammensetzung s. o.! Bruchreis enthält 75—80 % Stärke. Reis wird in Italien, Frankreich, Belgien, England, auch viel bei uns verarbeitet.

Im Reis ist die Stärke noch mehr als im Mais mit Proteïnstoffen verkittet, so dass chemische Operation zum Freimachen der Stärke angewendet werden müssen. Nach *Berger* hat sich nur das sog. Natronverfahren bewährt, nicht dagegen mechanisches Waschen, Gährung und Quellung mit schwefliger oder anderen Säuren.

Der Reis wird mit Natronlauge (0,3—0,5 % NaOH) eingequellt; aus den abgezogenen Wässern wird durch Säuren der Kleber gefällt. Lässt sich der Reis leicht zwischen den Fingern zerdrücken, so folgt das Mahlen unter Zusatz dünner Natronlauge. Aus dem fertigen Mahlgut wird die Stärke unter Verwendung von Sieben, Centrifugen, Absetzbassins und Filterpressen gewonnen. Die gereinigte Stärke wird in Formen gebracht, in denen sie für das nachfolgende Trocknen entwässert wird; die entwässerten Blöcke mit 42—44 % Wasser, werden in Vortrockenkammern bei 50—60° auf 25—28 % Wasser vorgetrocknet, was durch Aufstellen der Blöcke auf Gyps- oder Thonplatten unterstützt wird. Die vorgetrockneten Blöcke werden mit Papier umwickelt oder in Pappkästen gebracht und dort bis zur vollendeten Strahlenbildung weiter getrocknet; die Strahlen enthalten durchschnittlich 12 % Wasser; man lässt sie wieder Wasser anziehen, da Stärke unter 15 % nicht handelsüblich ist. Wird auch mit Ultramarin versetzt (s. o.). — Die kleberhaltigen Abfälle sucht man womöglich in feuchtem Zustande als Futtermittel zu verwerten. Der Kleber, aus der alkalischen Lösung gefällt, ist fast rein, mit 15—16 % Stickstoff in der Trockensubstanz, zu erhalten. — Bei guter Leistung der Mahlgänge werden etwa 60 % I. Stärke, dann 7—10 % Stärke aus den abfallenden unreinen Produkten gewonnen (als absolut trockne Stärke berechnet).

Sonstige Stärke. Von sonstigen Stärkesorten kommen ausser der (Ross-)Kastanienstärke, die zu Buchbinderkleister dient, in Betracht die Kolonialstärken: das „Arrowroot", in Westindien (und Natal) aus den Wurzelknollen von Maranta- (Pfeilwurz-)arten hergestellt; ostindisches Arrowroot (Tikmehl) aus den Wurzelknollen von Curcumaarten; Queensland-Arrowroot (Tous-les-mois) von Cannaarten; Brasilianisches Arrowroot (Cassava, Mandioca) von Manihotarten. Aus Manihotstärke wird die ächte Tapioca bereitet, indem man das noch feuchte Satzmehl durch Siebe schlägt und die so geformten Körner in Pfannen erhitzt. Sago wird aus dem Mark mehrerer Palmen (Sagus-, Arenga- und Caryotaarten) gewonnen; aus der nicht sorgfältig isolierten Stärke wird Sago, ähnlich wie Tapioca, hergestellt, doch vor dem Rösten zu Kügelchen geformt. In beiden Produkten sind die Stärkekörner teilweise verkleistert. Auch aus Kartoffelstärke wird „Sago" hergestellt.

Verwendung; Statistisches. Die Stärken, soweit sie nicht, wie die Kolonialstärken, als diätetisches Nahrungsmittel verwendet werden, finden Anwendung zum Steifen („Stärken") der Wäsche, zur Appretierung von Geweben, als Klebemittel in Form von Kleister, als Verdickungsmittel für Farben, beim Leimen des Papiers etc. (Beim Bügeln wird die Stärke teilweise in Dextrin verwandelt, das den glänzenden, steifen Ueberzug auf der Wäsche bildet.) Die Verwendung zu Dextrin und Dextrose ist schon erwähnt.

Stärkefabriken existieren in Deutschland ca. 700, darunter viele Kleinbetriebe, doch auch sehr grosse Betriebe, so z. B. die *Hoffmann*'sche Fabrik in Salzuflen und Münden, die täglich 65 t Reis verarbeitet. Von Stärkezucker wurden im Jahre 1893–94 im deutschen Zollgebiet in 30 Fabriken aus 56 261 t nasser und 3 422 t trockner Stärke 7 916 t Stärkezucker in fester Form, 25 409 t Sirup und 3 664 t Couleur dargestellt.

Dextrin. Beim Dextrin unterscheidet man nach der Art, wie die Dextrinierung der Stärke bewirkt wird, zweierlei: Röstgummi (Leiogomme), durch Erhitzen der trocknen Stärke ohne Zusatz erhalten, und Dextringummi (Gommeline), durch Erhitzen der mit einer geringen Säuremenge imprägnierten Stärke gewonnen. (Das sog. Krystallgummi, im Aeussern dem arabischen Gummi ähnlich, wird aus verkleisterter Kartoffelstärke unter Zusatz von Säure gewonnen.) Das Erhitzen erfolgt in Oelröstern (den Kaffeebrennern ähnlich, mit doppelter Wandung, deren Zwischenraum Oel zu gleichmässiger Wärmeübertragung enthält) oder in Röstpfannen (über Oelbädern

oder mit Dampf geheizt) unter Verwendung von Rührwerken. Bei Röstgummidarstellung geht man bis 220°, bei Dextringummi genügen 140° Temperatur.

Bei der Erzeugung von Röstgummi ist die Stärke vorzutrocknen, um Verkleisterung und Klumpenbildung zu verhüten. Der Verlauf der Röstung wird nach der Farbe des Dextrins, der Löslichkeit in Wasser und der Jodreaktion beurteilt. Für helles Röstgummi (französisches Dickgummi), durch hohe Kleb- und Verdickungsfähigkeit, sowie geringe Acidität ausgezeichnet, geht man bis 170—190°; dunkles Leiogomme wird auf 190—200° erhitzt. Amidon grillé wird aus Weizenstärke (bei 160—200°) erzeugt; für die übrigen Sorten findet Kartoffelstärke Verwendung. — Der Fabrikation des Dextringummis geht die Imprägnierung mit Säure voraus, wobei Salzsäure und Salpetersäure verwendet werden. Es sind nur ca. 0,1—0,15 % wasserfreier Säure erforderlich. Damit die Säure gleichmässig mit der Stärke gemischt sei, wird sie mit Wasser stark verdünnt und das überschüssige Wasser entfernt. Die angesäuerte Stärke wird vorgetrocknet und im Röstapparate erhitzt. Das gekühlte Dextrin wird dann gemahlen und gesiebt.

Die Dextrinsorten des Handels (mit Ausnahme des Krystallgummis) sind Mehle von weisser bis dunkelbrauner Farbe, die mit Säuren gewonnenen heller, die durch einfaches Rösten erhaltenen dunkler gefärbt. Sie sind je nach der Art und Dauer des Erhitzens verschieden löslich, auch Zuckergehalt (in Folge Uebergangs der Dextrine in Zucker), sowie die Acidität sind sehr verschieden. Die Jodreaktion ist violett, rotviolett bis braun (vgl. später bei Bier).

Verwendet wird das Dextrin als Ersatz für Gummi, in der Zeugdruckerei (als Verdickungsmittel), zum Appretieren von Geweben, zum Glacieren von Papier etc.

Dextrose. Dextrose findet sich neben Levulose (und meist auch etwas Saccharose) in süssen Pflanzensäften, am reichlichsten im Traubensaft, der 10—30 % Zucker enthält, ferner im Honig. Dann bildet Dextrose einen Bestandteil des Invertzuckers, der bei Einwirkung von verdünnten Säuren aus Rohrzucker sich bildet nach

$$\underset{\text{Saccharose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Dextrose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Levulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Es scheidet sich die Dextrose aus dem Honig allmählig körnig aus; auch aus Traubensaft lässt sie sich scheiden. Technisch kommt bis jetzt aber nur die Dextrose aus Stärke in Betracht. Zu erwähnen wäre nur, dass man den Traubensaft konzentriert und den halbfesten Rückstand als Oenoglycose (mit ca. 85 % Zucker) in den Handel

bringt, und dass man aus Rohrzucker Invertzucker (durch Einwirkung von Kohlensäure oder von Spuren von Salzsäure) herstellt, der flüssig mit ca. 25 % oder halbfest mit ca. 20 % Wasser in den Handel kommt.

Die aus Kartoffelstärke gewonnene Dextrose, Traubenzucker, richtiger Kartoffelzucker genannt, wird durch Einwirken von Säuren erhalten und kommt in festem Zustande, sowie als Sirup in den Handel. Sie enthält wohl immer mehr oder weniger Dextrin, der Sirup hievon mehr, als der feste Zucker. Nach *König* ergaben 44 Analysen verschiedener Stärkezuckersorten:

	Minimum	Maximum	Mittel
Wasser	6,0 %	27,5 %	17,0 %
Vergährbarer Zucker	38,3 "	77,8 "	64,3 "
Unvergährbare Bestandteile	5,1 "	43,8 "	18,0 "

und 15 Analysen von Stärkesirup:

	Minimum	Maximum	Mittel
Wasser	16,5 %	22,4 %	19,6 %
Vergährbarer Zucker	30,1 "	48,3 "	41,7 "
Unvergährbare Bestandteile	31,7 "	53,0 "	38,4 "

Die unvergährbaren Bestandteile waren vorwiegend Dextrin und aus Dextrose zurückgebildete dextrinartige Körper neben wenig Mineralstoffen (hauptsächlich Gips und Calciumphosphat). Die vergährbare Substanz besteht (neben Dextrose) z. T. aus Maltose, so fand *Sieben* in einem Sirup:

Dextrose	21,70 %
Maltose	15,80 "
Dextrin	41,96 "
Wasser	20,10 "
Asche	0,30 "

Wir haben bezüglich der Darstellung zu unterscheiden zwischen Gewinnung festen Stärkezuckers und Erzeugung von Stärkesirup. Dann ist auch die Couleurfabrikation kurz zu besprechen.

Gewinnung festen Stärkezuckers. Zur Verzuckerung der Stärke (grüner Kartoffelstärke) dient in der Regel verdünnte Schwefelsäure, etwa auf 100 kg lufttrockner Stärke 3—4 kg konz. Säure und 200—250 kg Wasser. Man erhitzt die mit der Hälfte bis zwei Drittel des Wassers verdünnte Säure in einem offenen, verbleiten Holzbottich mittelst direkten oder indirekten Dampfes zum Sieden, lässt die Stärke aus einem Quirlbottich mit dem Reste des Wassers als Stärkemilch zufliessen, aber so, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt. Es löst sich die Stärke rasch und gleichmässig; ist alle Stärke

eingetragen, kocht man noch ca. 5 Stunden. Der Verlauf wird zunächst mittelst Jodlösung beobachtet; giebt diese keine Reaktion mehr, dann wird mit Alkohol geprüft. Wird auf Zusatz von 2 Vol. absolutem Alkohol kein Dextrin mehr gefällt, so beendet man nach $^1/_2$ Stunde das Kochen. Nun wird die Schwefelsäure mit Kalkstein oder Kreide unter Erwärmen neutralisiert und nach 24 Stunden vom gebildeten Gips abgezogen. Die neutralisierte Zuckerlösung wird, ähnlich wie in den Rohrzuckerfabriken, zur Entfärbung über Tierkohle filtriert, der so erhaltene „Dünnsaft" (von 12—13° B., 21—27 % Trockensubstanz) wird in 2 Perioden konzentriert, zunächst in offenen Pfannen oder in Zweikörpern (s. sp.) Nach dem ersten Konzentrieren wird von hiebei ausgeschiedenem Gips getrennt, über Kohle filtriert und in Vakuumapparaten zur Sirupkonsistenz verkocht. Kochen „auf Korn", wie in der Zuckerfabrikation, ist des hohen Dextringehaltes der Lösungen halber nicht möglich. Der Sirup (von 40—45° B.) kommt in eine offene Kühlpfanne, wo er während des Kühlens gerührt wird, und wird dann in Kisten gefüllt zum völligen Erstarren („Kistenzucker"). Der so erhaltene ziemlich harte, weisse Zucker enthält nach *Virneisel* gegenwärtig im Durchschnitt 68 % Dextrose, 12 % Dextrin, 20 % Wasser und 0,2 % Asche.

Dies die gewöhnliche Handelsware! Zur Darstellung reinen Zuckers ist der Verzuckerungsprozess richtiger zu leiten. Bei den (oben angegebenen) üblichen Verhältnissen werden durch zu hohe Konzentration der Säure aus der Dextrose durch „Reversion" dextrinartige Körper zurückgebildet; durch Aenderung der Konzentration, der Temperatur und der Zeitdauer des Kochens lassen sich diese Reversionsvorgänge beschränken. Auch kommt die Menge der Flüssigkeit im Verhältnis zur Stärke in Betracht. Man kann durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen unter Ueberdruck viel reinere Zuckerlösungen erzielen. Das *Soxhlet*'sche rationelle Verzuckerungsverfahren erfordert also die Anwendung geschlossener Apparate, in welchen bei einem Ueberdruck von mindestens 1 Atmosphäre gekocht werden kann, ferner die Verdampfung 20prozentriger Zuckerlösungen. Aus so erhaltenen, genügend konzentrierten Lösungen lässt sich der Traubenzucker (Dextrosehydrat $C^6H^{12}O^6 . H^2O$) krystallinisch erhalten und kann vom eingeschlossenen Sirup getrennt werden.

Nach *Cords-Virneisel* lässt sich durch Verzuckern reinster Stärke mittelst Säure in verdünnter Lösung Rohzucker erhalten, der nach Auflösen und Filtration über Knochenkohle im Vakuum „auf Korn" verkocht werden kann; man erhält Krystalle vom Dextroseanhydrid,

$C^6H^{12}O^6$. — Bestrebungen, mit Umgehung der Abscheidung der Stärke aus Mais, Reis, Kartoffeln etc., direkt Traubenzucker darzustellen, haben noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt.

Stärkezucker wird in der Konditorei, in den Haushaltungen als Versüssungsmittel gebraucht, ferner als Surrogat in der Brauerei (s. sp.). Die Verwendung dieses unreinen Zuckers bei der Weinbereitung ist fast verschwunden, da die bei der Gährung hinterbleibenden unvergährbaren Dextrine ihn leicht nachzuweisen gestatten und die Verwendung „unreinen Stärkezuckers" auch gesetzlich verboten ist. Reiner Stärkezucker dürfte, wenn zu beschaffen, analog dem Rohzucker, Verwendung finden.

Erzeugung von Stärkesirup. Wird auf Sirup gearbeitet, so wird weniger Säure zur Verzuckerung genommen und nur so lange gekocht, als Jodlösung noch Blaufärbung giebt. Man lässt also mehr Dextrine unverzuckert und verhindert so das Krystallisieren. Die Flüssigkeit wird neutralisiert, filtriert und in zwei Perioden konzentriert, eventuell auch über Knochenkohle filtriert. Zeigt der Sirup 40—44° B., so wird in die Versandtfässer gefällt. Der konzentr. Sirup (von 44° B) wird als sirop capillaire oder impondérable bezeichnet, ersteres, weil er sich zu Fäden ziehen lässt, letzteres, weil die gebräuchlichen Aräometerspindeln nicht mehr einsinken. — Der Sirup dient zur Herstellung von Fruchtsirupen, beim Einsieden der Früchte, als Ersatz für Honig und Kolonialsirup in der Konditorei.

Couleurfabrikation. Durch Karamelisierung des Stärkezuckers wird aus festem Zucker und Sirup die Zuckercouleur hergestellt. Fester Zucker oder Sirup wird in eisernen Kesseln (häufig unter Zusatz von Soda oder Natron, 3 kg auf 100 kg Zucker) unter Umrühren über freiem Feuer erhitzt (bis 220°). Die erhaltene braune Masse wird in Blechdosen gegossen, wo sie zu fester Couleur erstarrt, oder in Wasser gelöst. Als Pulver erhält man sie, wenn man die Schmelze in dünnem Strahl auf kaltes Blech oder auf Stein giesst. Sie dient als Färbmittel für Rum, Essig, Bier, Wein etc. Soll sie für Rum etc. verwendet werden (als „Rumcouleur"), so muss sie möglichst frei von Dextrinen sein, damit sie in dieser alkoholreichen Flüssigkeiten steht, d. h. keine Dextrinabscheidung giebt; für „Biercouleur" ist dies weniger notwendig. Für „Essigcouleur" darf bei der Bereitung Alkali nicht zugesetzt werden.

Litteratur: *v Wágner*, Stärkefabrikation. — *Lintner*, Handbuch der landw. Gewerbe.

ROHRZUCKER.

Allgemeines. Rohrzucker oder Saccharose, kurzweg „Zucker“ genannt, findet sich in grösserer Menge im Safte des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum), der Zuckerrübe (Beta vulgaris), der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum), des Zuckerahorns, der Dattelpalme und anderer Palmen, der Birke u. s. w. In dem Safte dieser Pflanzen ist die Saccharose neben geringen Mengen der Monosacharide (Trauben- und Fruchtzucker) enthalten; in süssen Früchten findet sich zwar auch Saccharose, aber stets neben grösseren oder vorwiegenden Mengen der Monosaccharide, so dass nur obige Pflanzen — und auch diese nur teilweise — für die Gewinnung der Saccharose in Betracht kommen. Während früher nur der aus dem Zuckerrohr gewonnene Zucker benutzt wurde, hat in unserm Jahrhundert der Rübenzucker diesem den Rang abgelaufen. Die wichtigsten historischen Notizen über diese beiden Zucker sollen an betreffender Stelle gegeben werden; hier sei zunächst nur erwähnt, dass jetzt jährlich etwa 6 Mill. Tonnen Zucker im Ganzen erzeugt werden, und dass von dieser Weltproduktion etwa 3,5 Mill. t aus Rüben, 2,5 Mill. t aus Rohr gewonnen werden, wobei freilich die grossen an Ort und Stelle konsumierten Mengen Zucker aus Rohr nicht mitgerechnet sind. Die Produktion aus sonstigem Rohmaterial tritt völlig in den Hintergrund: aus dem Saft der Dattelpalmen sollen z. B. in Ostindien 14 000 t Zucker gewonnen werden, die Produktion aus Zuckerahorn (in Nordamerika) soll 20 000 t betragen. Aus der Zuckerhirse, die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika versuchsweise in grosser Menge angepflanzt wurde, lohnend Zucker zu gewinnen, ist bis jetzt nicht gelungen, da ihr Saft zu grosse Mengen an Invertzucker und Nicht-

zuckerstoff enthält. Die Lösung dies Problems wäre besonders für Nordamerika (auch für England und Italien), wo weder Rohr noch Rübe gedeiht, von grösster Wichtigkeit. — Die Grösse des Zuckerkonsums ist in den einzelnen Ländern sehr verschieden: für Deutschland wird der Konsum pro Kopf auf ca. 9 kg (1822 : 0,75 kg) geschätzt, für die Vereinigten Staaten auf 30 kg, für England auf 35 kg!

Ehe wir nun zur Besprechung des Rüben- und Rohrzuckers und ihrer Gewinnung übergehen, zunächst einige Worte über die Eigenschaften der Saccharose, soweit sie für unsere weiteren Betrachtungen von Wichtigkeit sind.

Die Saccharose, $C^{12}H^{22}O^{11}$, krystallisiert in farblosen, monoklinen, süss schmeckenden Krystallen vom spec. Gewicht 1,58. Im Wasser ist sie äusserst leicht löslich; die gesättigte Lösung enthält bei 0° 64,7, bei 100° 82,5 % Zucker. Der Siedepunkt der wässerigen Lösung ist von der Konzentration abhängig und beträgt für eine 4 %ige Lösung 100,4° C, für eine 92 %ige 130° C. In absolutem Alkohol ist die Saccharose schwer löslich. Mit vielen Oxyden verbindet sie sich zu Saccharaten, von denen besonders die später zu besprechenden Saccharate des Calciums und Strontiums für die Fabrikation von Wichtigkeit sind. Durch Kohlensäure werden diese Saccharate in Zucker und Carbonate zerlegt. Auch mit Salzen bildet die Saccharose Verbindungen; so ist z. B. Gips, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk und Strontian in Zuckerlösung reichlicher als in reinem Wasser löslich. Mit Chlornatrium bildet sie eine leicht lösliche Verbindung, deren Existenz daran schuld ist, dass auf salzhaltigem Boden gewachsene Rüben sich zur Zuckergewinnung nicht eignen. Durch solche Verbindungen (auch durch manche organische Stoffe) wird die Krystallisation des Zuckers erschwert; sie bewirken, dass ein grosser Teil des Zuckers in der schliesslich nicht mehr krystallisierenden Zuckerlösung, der zu besprechenden „Melasse“, zurückgehalten wird.

Durch Säure wird der Rohrzucker „invertiert“, d. h. unter Wasseraufnahme in gleiche Molekule Dextrose und Levulose zerlegt:

$$\underset{\text{Saccharose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Dextrose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Levulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Während Rohrzucker die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts dreht, zeigt Invertzucker, da die Levulose stärker nach links dreht, als die Dextrose nach rechts, Linksdrehung. Durch Kochen mit Wasser wird der Rohrzucker allmählich zerlegt und steigt die Zerlegung mit Temperatur und Konzentration der kochenden Lösung; gegen Basen

ist Rohrzucker beständiger; und umgekehrt wird Invertzucker leicht von Basen, dagegen nur schwer von Säuren angegriffen. Rohrzucker vergährt erst nach Inversion; die Inversion erfolgt, ausser durch Säuren, auch durch das Invertin der Hefe (S. später!). Fehling'sche Lösung wird nur langsam durch Rohrzucker direkt reduziert, dagegen glatt nach Inversion.

Die Grösse der Rechtsdrehung des Rohrzuckers ist von der Konzentration der Lösung abhängig; für 1—40 %ige Lösungen beträgt das spec. Drehungsvermögen (α) D = + 66,6 bis 66,4 (bei 10 cm Rohrlänge); für konzentriertere Lösungen nimmt das Drehungsvermögen in dem Masse ab, dass es für wasserfreien Zucker sich auf + 64° berechnet. Innerhalb der bei den gewöhnlichen Bestimmungen üblichen Grenzen ist das Drehungsvermögen der Lösungen proportional der Konzentration der Lösung und der Länge der beobachteten Flüssigkeitsschicht. Der Zucker lässt sich sonach durch Polarisation der Lösungen bestimmen.

Rübenzucker. Gehen wir nun, nach diesen einleitenden Bemerkungen, zur Besprechung der Gewinnung der Saccharose aus der Zuckerrübe, zur Besprechung der Industrie des „Rübenzuckers" über. Zunächst einige historische Daten und einleitende Bemerkungen!

Dass die Rübe krystallisierbaren Zucker enthalte, wurde zuerst 1747 von *Marggraf*, einem Berliner Chemiker, beobachtet; derselbe empfahl auch schon den Landwirten den Anbau von Rüben behufs Zuckergewinnung. Nachdem diese Entdeckung lange unbeachtet geblieben war, errichtete *Marggraf*'s Schüler *Achard* 1796 die erste Rübenzuckerfabrik auf dem Gute Cunern in Niederschlesien, der bald andre Fabriken folgten. Doch hatten in Folge mangelhafter Saft-Reinigungsmethoden diese Fabriken wenig Erfolg; die Ausbeute an Zucker (2—3 %!) war zu gering. *Achard* liess die Runkelrüben in Kalkwasser kochen, presste und filtrierte, dickte den Saft ein und überliess ihn in warmen Stuben der langsamen Krystallisation. Schon 1799 hatte *Nöldechen* den ausgepressten Saft erwärmt und erst später den Kalk zugesetzt, um den Saft zu läutern. Fast zu gleicher Zeit gewann *Göttling* durch die kalte Maceration 5½—6 % Rohrzucker, *Lampadius* und *Schaup* fanden, dass der Saft durch Anwendung von Holzkohle heller und reiner von Geschmack und Geruch würde.

Neues Leben in die Rübenzuckerindustrie brachte 1806 die Kontinentalsperre *Napoleon*'s, welche (um England zu schädigen) die Kolonialwaren, also auch den Rohrzucker, vom Markte verdrängte; bei dem hohen Marktpreise des Zuckers — das Pfund kostete über einen Thaler —

wurde die Fabrikation wieder gewinnreich, und es entstanden ausser in Deutschland auch in Frankreich und Russland neue Fabriken. Die deutschen Fabriken gingen nach *Napoleon's* Sturz wieder ein; in Frankreich, wo man durch Vervollkommnung der Saftgewinnung (*Thierry's* Reibmaschinen, hydraulische Pressen), durch reichlichere Anwendung von wieder zu benutzender Knochenkohle zur Reinigung der Säfte mittelst Filtration, sowie durch Anwendung von Dampf, statt des freien Feuers, zum Erhitzen und Verdampfen der Säfte zu besserer Ausbeute an Zucker von besserer Beschaffenheit gelangt war, erhielt sich die Fabrikation z. T. auch nach dem Aufhören der Kontinentalsperre. Weitere Verbesserungen des Verfahrens, sowie Steuerschutz hatten schon in den 20er Jahren grössere Verbreitung der Fabrikation in Frankreich zur Folge. In Deutschland fand die Fabrikation dann Ende der 20er Jahre wieder Eingang, da die niedrigen Getreidepreise die Landwirte nötigten, sich nach neuen Erwerbsquellen umzusehen, doch zunächst ohne besonderen Erfolg! Erst als man die Notwendigkeit einsah, möglichst zuckerreiche und salzarme Rüben bei genügendem Erfolge zu erzielen, zweckmässige, wenn auch teure Apparate zu benutzen, das freie Feuer durch Dampf zu ersetzen und Knochenkohle in genügender Menge als Saftreinigungsmittel zu verwenden und sie nach dem Gebrauche zu regenerieren, konnte die Industrie sich gedeihlich entwickeln. Etwa seit den 40er Jahren machte die Industrie diese Fortschritte und, wenn auch noch *Liebig* und *Knapp* sie als Treibhauspflanze bezeichneten, entwickelte sie sich zu einer unserer best ausgebildeten, leistungsfähigsten chemischen Industrien. Heutzutage erzeugt Deutschland fast $^1/_5$ der Weltproduktion an Zucker; auch in Oesterreich, Russland, Frankreich, Belgien hat die Zuckerindustrie hohe Entwickelung und grosse Verbreitung erlangt; die festen Grundlagen, auf denen die Fabrikation jetzt fast überall ruht, stammen aus der Zeit, wo die strenge Trennung der Zuckerfabrikation vom Rübenbaue aufhört. Anfangs betrachtete man die Rübenzuckerfabrikation nur als städtisches Gewerbe; die in den Städten angelegten Fabriken bezogen ihre Rüben von den Landwirten, die sich mit dem Anbau zu beschäftigen hatten; sie verarbeiteten, wie man sagt, „Kaufrüben". Teils um sicherer das erforderliche Quantum Rüben und diese von besserer Qualität zu erhalten, teils um nicht genötigt zu sein, den Nutzen mit den Rübenbauern zu teilen, pachteten später die Fabriken Land für den Rübenbau, während jetzt die rübenbauenden Landwirte selbst Fabrikanten sind oder Teil an der Fabrik haben.

Es sind jetzt in Deutschland die Fabrikbesitzer meist zugleich Landwirte, d. h. sie bauen die Rüben selbst, liefern jährlich ein be-

stimmtes Quantum davon in die Fabrik und partizipieren am Ertrage der Fabrik. Es ist so die Landwirtschaft zunächst im Stande, ein wertvolleres Erzeugnis zu produzieren; dann hat auch die Rübenproduktion, da sie sorgfältiger, tiefgehender Bearbeitung des Bodens und rationeller Düngung (durch Kunstdünger) bedarf, die Bodenkultur erheblich verbessert. Es entzieht zwar theoretisch die Zuckerfabrikation dem Boden nur das von der Rübe gelieferte Kohlehydrat (den Zucker), während alle übrigen dem Boden entnommenen Stoffe demselben in Form von Fabrikabfällen wieder zurückgegeben werden, doch hat sich erst durch Einführung ausgiebiger Düngung der Rübenbau zur jetzigen Höhe erhoben.

Wichtig für die Entwickelung dieser Industrie ist auch die Besteuerungsart. Früher hatte Deutschland (bis 1888) die Materialsteuer, d. h. es wurden nur die in die Fabrik eingeführten Rüben besteuert und zwar 100 kg (1 DZtr.) geköpfter und gewaschener Rüben mit 1,7 Mark. Der Fabrikant konnte dann mit den Rüben fabrizieren, was und wieviel er wollte. Diese Besteuerungsart war einerseits für den Fabrikanten die bequemste, andrerseits spornte sie ihn zu fortwährender Verbesserung des Betriebes, zur Erhöhung der Ausbeute an, da er um so billiger produzierte, je mehr Zucker er aus den Rüben ausbrachte. Hiezu kam noch Folgendes: Nur der im Inlande konsumierte Zucker sollte besteuert werden, nicht der ausgeführte; dies war erforderlich, um im Auslande konkurrenzfähig zu bleiben. Es wurde deshalb, unter Annahme einer Ausbeute von 1 kg Zucker aus 10,15 kg Rüben, für jeden ausgeführten Doppelzentner Rüben 17,25 M. Steuer zurückvergütet. (Von 1869—86 betrugen die Sätze 1,6 M., bezw. 18 M., bei Annahme einer Ausbeute von 1 : 11,25.) Die wirkliche mittlere Ausbeute war aber höher, im Jahre 1886 nämlich 1 : 9,2 statt 1 : 11,25, d. h. der Staat zahlte für den ausgeführten Zucker mehr Steuer zurück, als er für die verwendeten Rüben eingenommen hatte, er zahlte eine Ausfuhrprämie. 1886 z. B. nahm er an Rübensteuer ein für 11,25 DCtr. Rüben (= 1 DCtr. Zucker theoretisch) $11,25 \times 1,6 = 18$ Mark, zahlte dagegen für die nach dem wirklichen Verhältnis 1 : 9,2 daraus erzielten 1,223 DCtr. Zucker zurück 22 M. Es ging sonach, da die Methoden der Gewinnung fortwährend verbessert, die Ausbeuten fortwährend erhöht wurden, der Reinertrag der Zuckersteuer fortwährend zurück, von 60,6 Mill. M. (1873—74) auf 14,7 Mill. M. (1887—88).

Man ging deshalb, nachdem 1888—92 als Uebergang gemischte Besteuerung bestanden hatte, vom 1. Aug. 1892 ab zur Erhebung einer Konsumsteuer (Verbrauchsabgabe) über. Es ist seither der in

den freien Verkehr des Inlandes gehende Zucker („Konsumzucker“) einer Steuer von 18 M. pro DZtr. unterworfen, der ins Ausland gehende Zucker ist steuerfrei; doch zahlt, da so die Exportprämie fallen würde, der Staat bis 1. Aug. 1895 für den DZtr. exportierten Zucker eine „offene“ Prämie von 1,25 M., von da bis 1. Aug. 1897 1 M., dann soll die Prämie ganz fallen. Ob dies durchgeführt werden kann, dürfte jedoch vom Verhalten der andern Staaten abhängen, die z. T. hohe Exportprämien zahlen, ganz abgesehen davon, dass die Erhebung einer Verbrauchsabgabe viel umständlichere und für den Fabrikanten sehr lästige Kontrolle, genaue Analyse sämtlicher Fabrikate erfordert.

Oesterreich-Ungarn hat jetzt reine Verbrauchsabgabe neben geringer Exportprämie; früher hatte es „Pauschalierungssteuer“ nach dem Inhalt der Diffuseure, was den Fabrikanten zu raschem Arbeiten auf Kosten der Ausbeute zwang. — Frankreich lässt den Fabrikanten die Wahl zwischen Fabrikatsteuer und Materialsteuer mit sehr hoher Ausfuhrprämie.

Zum Schlusse dieses Kapitels einige instruktive statistische Daten (nach *Wichelhaus*, wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit)! Die historische Entwickelung der Industrie im Grossen ist oben besprochen. Hier sei nur beigefügt, dass bei der Fabrikation stets ein Rückstand, die sog. Melasse bleibt, deren Entzuckerung erst seit den 50er Jahren gelang (s. sp.). Diese Entzuckerung trug neben den sonstigen Verbesserungen der Saftverarbeitung zur Erhöhung der Ausbeute bei. Welch' bedeutenden Einfluss diese Verbesserungen auf die Zuckerausbeute hatten, geht aus der letzten Spalte der Zusammenstellung hervor. Gegeben sind sonst die Zahl der Fabriken, die Mengen der verarbeiteten Rüben und des gewonnenen Zuckers. (Speziellere Angaben über die Verbreitung der Methoden der Saftgewinnung und der Entzuckerung folgen später!).

Jahre	Zahl der Fabriken	Verarbeitete Rüben t	Gewonnener Rohrzucker t	Prozentische Ausbeute
1836—40	147	154 104	8 822	5,72
1841—45	106	203 024	13 181	6,49
1846—50	142	494 573	35 709	7,22
1851—55	227	995 051	76 988	7,74
1856—60	248	1 568 882	128 141	8,17
1861—65	262	1 934 171	154 268	7,98
1866—70	297	2 539 644	210 915	8,30
1871—75	327	3 175 852	270 898	8,53
1876—80	328	4 679 443	418 010	8,93
1881—85	377	8 282 047	882 333	10,65
1886—90	397	8 722 550	1 110 703	12.73
1893—94	405	10 644 352	1 319 006	12,36

„Die ausserordentliche Grösse der bei der deutschen Zuckergewinnung in Betracht kommenden Werte mögen die nachstehenden Angaben zeigen.

Im Jahre 1890 (bezw. in der Campagne 1889—90) bestanden in Deutschland 390 Zuckerfabriken (ausschliesslich der Raffinerien) mit einem Anlagewerte von rund 400 Mill. Mark. Das zum Rübenbau verwendete Land stellte nebst Inventar und Betriebskapital einen Wert von etwa 1 Milliarde dar.

Geerntet wurden 7 896 183 t Rüben (in geputztem Zustande gewogen), deren Gewinnung über 140 Mill. Mark kostete, während sie einen Steuerertrag von 63 Mill. Mark lieferten. Der daraus gewonnene Zucker verursachte weitere 111 Mill. Mark Fabrikationskosten. Dafür kamen aber der Landwirtschaft Rückstände im Werte von 25 Mill. Mark zu gute.

Gewonnen wurden im Ganzen 944 505 t Rohzucker und 201 189 t Melasse.

Ausgeführt wurden

412 424 t	Rohzucker	im Werte von	119,7 Mill. Mark
179 802 t	raff. Zucker	„ „ „	63,6 „ „
23 921 t	Melasse	„ „ „	1,6 „ „

zusammen für 175 Mill. Mark. Demgegenüber mussten zur Gewinnung dieser Mengen Rohstoffe im Werte von 10,2 Mill. Mark vom Auslande bezogen werden, so dass die Zuckerindustrie dem Reiche einen Gewinn von mehr als 164 Mill. Mark zugeführt hat. Dieselbe beschäftigt 95 420 Betriebsbeamte und Arbeiter, denen 33 411 450 Mark Lohn gezahlt wurden,"

Die Rübe. Die Zuckerrübe ist eine durch Kultur veredelte Abart der gewöhnlichen Rübe, Beta vulgaris, die in vielen durch fortgesetzte Kultur und Züchtung erzielten Varietäten gepflanzt wird. Da sie leicht wieder entartet, wird sie unter sorgfältiger Auswahl zuckerreichster Varietäten durch Samen fortgepflanzt. Man verlangt von guten Rüben einen möglichst hohen Zuckergehalt bei nicht zu geringem Ernteertrag, regelmässige kegel- oder birnförmige Gestalt mit wenig Seitenwurzeln und Vertiefungen (erschweren die Reinigung!), dichtes und weisses Fleisch (zuckerreich und gut zu verarbeiten!), möglichst kleinen, nur wenig aus der Erde hervorragenden Kopf (ist arm an Zucker und vor der Verarbeitung zu entfernen!); ferner soll das mittlere Gewicht $^3/_4$—1 kg nicht übersteigen, da zu grosse Rüben zuckerarmen Saft von geringerer Reinheit enthalten. Die Rübe gedeiht nur in gemässigtem Klima mit mässigen Regenmengen, am besten in Mitteldeutschland,

Böhmen, im nördlichen Frankreich und in Belgien, dann in Mittel- und Südrussland. Ein Hektar trägt ca. 300 DZtr. Rüben; die Rübe bedarf, in schwerem Boden, guter Düngung und, da sie sehr tief gehende Wurzeln besitzt, der Tiefkultur.

Die Rüben sind im September oder Oktober reif; wenn die Fabriken im September ihren Betrieb (ihre „Campagne"; 2—4 Monate dauernd) beginnen, wird nicht gleich die ganze Ernte vorgenommen, sondern nur in dem Masse eingeerntet, dass die Fabrik genügend mit Rüben versehen ist. Doch trachtet man die ganze Ernte vor Eintritt starker Fröste in der ersten Hälfte des Oktobers zu beenden. Die aus der Erde gehobenen Rüben werden vorsichtig, ohne sie zu verletzen, von den Blättern befreit, indem man den Kopf mit einem Schnitte abnimmt. Die geernteten Rüben müssen bis zu ihrer Verarbeitung sorgfältig aufbewahrt werden, damit sie möglichst wenig Veränderungen erleiden. Es spielen sich beim Lagern fortwährend chemische Prozesse ab, die sich besonders durch Abnahme des Zuckergehaltes infolge der Atmung unliebsam bemerkbar machen. Da Erhöhung der Temperatur diesen Prozess begünstigt, so ist einer Erwärmung durch Einlagern in passend angelegte „Miethen" (flache Gruben) vorzubeugen.

Die Rübe besteht aus dem in Wasser löslichen Teil, dem „Saft", und dem in Wasser unlöslichen Teil, dem „Mark". Die durchschnittliche Zusammensetzung ist

Mark	4— 5%	
Zucker	13—14 „	= 95—96% Saft.
Löslicher Nichtzucker .	2— 3 „	
Wasser	78—80 „	

Doch schwankt der Zuckergehalt innerhalb weiter Grenzen (10—20%) selbst bei derselben Varietät. Berücksichtigt man das im Mark gebundene Wasser, so hat man

Mark	Marktrockensubstanz	4,7	9,7%
	Gebundenes Wasser	5,0	
Saft			90,3%.

Das Mark enthält Cellulose, Arabinsäure, Pararabin, Pektinstoffe, Proteïde, Fett und Asche. Der Saft enthält durchschnittlich

Wasser		84%
Zucker		14 „
Nichtzucker	organisch .	1,5 „
	anorganisch	0,5 „.

Der organische Nichtzucker enthält von stickstoffhaltigen Körpern (0,5 — 1,0%): Eiweiss; Asparagin

($C^2H^3(NH^2)$ $(CONH^2)$ COOH) und das homologe Glutamin, ferner Betaïn (Trimethylglycocoll $\begin{matrix} CH^2N(CH^3)^3 \\ | \quad | \\ CO.O \end{matrix}$), dann z. T. erst im Betriebe gebildet, Leucin und Tyrosin; von stickstofffreien Körpern: Pflanzensäuren (Oxalsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure, Tricarballylsäure, Aconitsäure, Gerbsäure etc.), dann etwas Fett und Farbstoffe, ferner ausser Saccharose Dextran (Gährungsgummi), Galactan etc., sowie Raffinose. (Die Raffinose, die oft in unliebsamer Weise die Untersuchung der Zuckerprodukte erschwert, auch die Krystallisation des Zuckers ungünstig beeinflusst, ist eine Zuckerart $C^{18}H^{32}O^{16}.5H^2O$, identisch mit Melitose aus der Eucalyptusmanna und Gossypose aus den Baumwollsamen; sie findet sich zu etwa 0,02% schon im Rübensafte, häuft sich aber besonders in den Restmelassen an, deren Bestimmung durch Polarisation sie infolge ihrer starken Rechtsdrehung ($\alpha D = 104{,}5$) erschwert. Da sie hiebei zu hohe Werte liefert, führt sie auch den Namen „Pluszucker". Durch Inversion geht sie in 3 Molekule der Monosaccharide über; sie liefert hiebei Dextrose, Levulose und Galactose.) Invertzucker dürfte wohl im frischen Safte nicht oder höchstens in Spuren enthalten sein; in eingemieteten Rüben findet er sich, durch Einwirkung der Pflanzensäuren auf Saccharose entstanden, in etwas grösserer Menge.

Die Rübenasche ist reich an Kohlensäure; ihre mittlere Zusammensetzung ist (auf kohlensäurefreie Asche berechnet) nach *E. Wolf* Kali 55,13; Natron 8,92; Kalk 6,08; Magnesia 7,86; Eisenoxyd 1,14; Phosphorsäure 12,18; Schwefelsäure 4,20; Kieselsäure 2,28; Chlor 4,81; ausserdem wechselnde, zuweilen beträchtliche Mengen von Salpeter.

Für Bewertung der Rüben kommt ausser dem Zuckergehalt auch der Gehalt an Nichtzucker, d. h. die Reinheit des Saftes in Betracht. Diese wird ausgedrückt durch den sog. Reinheitsquotienten, die Zahl, welche angibt, wieviel Zucker in 100 T. Safttrockensubstanz vorhanden ist. Hätten wir z. B. in einer Rübe 17,95% Safttrockensubstanz und 14,83% Zucker, so wäre der Reinheitsquotient $Q = \frac{14{,}83 \; . \; 100}{17{,}95} = 80{,}26$. Es erschwert der Nichtzucker die Krystallisation des Zuckers (unter vermehrter Melassebildung). Hieraus lässt sich unter der Annahme, dass die auszubringende Zuckermenge dem Reinheitsquotienten proportional ist, die *Stammer*'sche Wertzahl W zum Vergleich des Wertes der Rüben berechnen nach

$$W = \frac{14{,}83 \,.\, 80{,}26}{100} = 11{,}9.$$

Bestimmt wird der Zucker durch Polarisation mittelst des *Scheibler-Ventzke-Soleil*'schen Polarisationsapparates oder des Halbschattenapparates von *Schmidt* und *Hänsch*. Man zieht, da manche Nichtzuckerstoffe die Drehung beeinflussen, den gewogenen Rübenbrei im *Soxhlet*-apparat mit Alkohol aus; viele Nichtzuckerstoffe bleiben ungelöst, den Rest an solchen fällt man, soweit möglich, mit Bleiessig aus. Der Trockenrückstand wird mittelst des *Brix*'schen Saccharometers ermittelt; dieses gibt die Gewichtsprozente reiner Rohrzuckerlösungen bei 17°,5 C.

Uebersicht des Betriebes. Bei Besprechung des Betriebes haben wir nun durchzunehmen:

1) Die Gewinnung des Saftes (jetzt meist durch Diffusion);
2) die Reinigung des Saftes (mittelst Kalk und Kohlensäure);
3) die Konzentration des Saftes (durch Verdampfen und Verkochen);
4) die Rohzuckerarbeit (Verarbeitung der Füllmasse auf krystallisierten Zucker);
5) die Entzuckerung der Melasse;
6) die Raffination des Rohzuckers.

Die Raffination erfolgt gewöhnlich in eigenen, von der Rohzuckerfabrik getrennten Raffinerien. Dann wird aber auch zuweilen (in Belgien und Frankreich) auch die Rohzuckerarbeit noch getrennt: es befinden sich auf den Feldern sog. Saftstationen, die nur den Saft abscheiden und ihn (nach Zusatz von etwas Kalk zur Erhöhung der Haltbarkeit) in Rohrleitungen nach der Zentralfabrik hinleiten (System *Linard*). Auch die Melasseentzuckerung erfolgt z. T. in eigenen Betrieben.

Saftgewinnung. Zur Gewinnung des Saftes sind der Reihe nach verschiedene Verfahren in Anwendung gekommen. Man führte die Rüben in Reibmaschinen (*Thierry's* Reibe etc. vgl. pag. 665) in feinen Brei über und aus diesem Brei wurde der durch Zerreissen der Zellen freigelegte Saft durch Auspressen in hydraulischen oder Walzenpressen, auch durch Ausschleudern in Centrifugen oder durch systematisches Auslaugen mit Wasser (Maceration) gewonnen. Diese Verfahren sind jetzt fast völlig durch das von *Robert* (in Seelowitz) 1866 eingeführte Diffusionsverfahren verdrängt, das wir hier allein näher zu besprechen haben. (1871—72 arbeiteten von 311 deutschen Fabriken 52 nach dem Diffusionsverfahren, 216 mit Pressen, 18 mit Centrifugen und 25 mit Maceration. 1875—76 war das Verhältnis

157 : 137 : 9 : 29 und 1890—91 arbeiteten von 401 Fabriken 398 mit Diffusion.)

Ueberschichtet man vorsichtig eine Zuckerlösung mit einer Schicht reinen Wassers, so wandern die Zuckermolecule in das Wasser, dagegen Wassermolecule in die Zuckerlösung, bis gleichmässige Verteilung in der ganzen Flüssigkeitsmenge statthat. Dieselben Vorgänge wie bei dieser „freien Diffusion“ finden statt, wenn man die Zuckerlösung vom Wasser durch eine permeable (durchlässige) Membran trennt; der Austausch findet durch die Poren der Membran hindurch statt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Membrandiffusion oder Osmose; die beiden Bewegungen werden als Endosmose und Exosmose unterschieden. Die krystallisierenden Substanzen (Zucker etc.) gehen leicht durch Membranen hindurch, die nicht krystallisierenden Stoffe (Eiweisskörper, Pektinstoffe, Gummi etc.) nur schwierig. Man hat sie früher deshalb als „Krystalloide“ und „Colloide“ unterschieden; der Unterschied ist aber nur ein gradueller, die „Colloide“ gehen schliesslich doch durch die Membran und auch bei den „Krystalloiden“ zeigen sich bezüglich der Durchgangsgeschwindigkeit grosse Unterschiede; so diffundiert z. B. bei gleich konzentrierten Lösungen nur halb soviel Zucker als Kochsalz. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist abhängig von der Beschaffenheit der Membran, da diese sich an den Diffusionsvorgängen direkt beteiligt, von der Konzentration der Lösungen, da die Diffusion um so rascher erfolgt, je grösser die Differenz der Konzentration in beiden, durch die Membran getrennten Lösungen ist, und von der Temperatur, da Erhöhung der Temperatur die Molekularbewegungen beschleunigt.

Die Gewinnung des Zuckers aus der Rübe beruht nun auch auf Membrandiffusion und bilden hier die Zellwände die Membran. Es werden die zerkleinerten Rüben, die „Schnitzel“, mit heissem Wasser übergossen; in den Schnitzeln beginnt zunächst in den oberflächlich liegenden Zellen die Diffusion und pflanzt sich von Zelle zu Zelle nach dem Innern der Schnitzel fort, so dass man durch genügend lang fortgesetzte Diffusion (unter öfterer Erneuerung des Wassers) fast den ganzen Zucker den Schnitzeln entziehen kann.

Ehe zur Diffusion selbst geschritten werden kann, müssen die auf dem Felde bereits geköpften Rüben (vgl. pag. 685) zunächst durch Waschen von anhaftenden Erde- und Schmutzteilen befreit werden. Es gelangen die Rüben ins Rübenmagazin und von da in Schwemmrinnen, die sog. Rübenschwemme. Es sind dies Rinnen mit schwachem Gefälle, in denen die Rüben durch Wasser fortbewegt und

dabei vom grössten Teile des Schmutzes befreit werden. Kommen sie auf diese Weise ins Waschhaus, so werden sie mittelst eines Paternosterwerks (Elevator) in die Waschmaschine gehoben, passieren diese und den Steinklauber (Trommel zur Entfernung zwischen den Wurzelfasern sitzender Steinchen) und gelangen schliesslich zur Wage.

Die gewaschenen Rüben müssen nun in „Schnitzel“ übergeführt werden, was auf der Schnitzel- oder Schneidemaschine geschieht. Es muss diese Maschine die Rüben in lange, dünne, locker auf einander liegende Schnitzel (von 4—6 mm Dicke) zerschneiden, wenn die Diffusion später gelingen soll. Zum Zerschneiden dienen Messer mit Zickzackschneide, die hobelartig im Messerkasten befestigt sind und von der Rübe die Schnitzel abstossen.

Die Diffusion selbst erfolgt nun in cylindrischen, aus Eisenblech hergestellten Gefässen, den Diffuseuren, die in grösserer Zahl (7—12) zu einer Batterie vereinigt sind. Die Diffuseure haben etwa 2—2½ m Höhe und 1 m Durchmesser, oben ein Mannloch zum Einfüllen der frischen und unten seitlich ein zweites Mannloch zum Entfernen der erschöpften Schnitzel und sind durch Uebersteigrohre unter einander verbunden, in denen „Röhrencalorisatoren“ eingeschaltet sind, um den Saft beim Uebergange von einem in den andern Diffuseur auf die erforderliche Temperatur bringen zu können.

Die Erzielung dieser zu gehöriger Entzuckerung der Schnitzel erforderlichen Temperatur geschah beim früheren *Robert*'schen Apparate nicht im Innern der Gefässe, sondern in besondern Wärmevorrichtungen, in denen nicht die Schnitzel, sondern der einer bestimmten Stelle der Batterie entstammende Saft erhitzt wurde. Man benutzte zuerst offene, dann geschlossene Wärmepfannen; indem man in diese Pfannen Heizrohre einzog, gelangte man zu den Calorisatoren oder Wärmekörpern. Statt nun einen oder zwei Wärmekörper in die Batterie zu stellen und so den Saft nur an einer Stelle auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen, schaltete man bald Wärmekörper zwischen alle Cylinder ein oder erwärmte den Saft in den Uebersteigern, die man zu Wärmekörpern erweiterte. Man kann so in jedem Diffusionsgefässe die passende Temperatur erzielen und erhalten.

Eine Batterie von zehn Gefässen (I—X) mit solchen Calorisatoren stellt Fig. 137 im Grundriss und Fig. 138 in einem Durchschnitte dar *(Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabrikation)*. Vom Boden eines jeden Gefässes geht das Abflussrohr 5 aus und dieses mündet im obern Teile des Calorisators, wo es in sieben Wärmeröhren sich teilt. Die Calorisatoren haben gleiche Höhe wie die Diffusionsgefässe. Am Kopfende

jedes Calorisators ist ein rechtwinklig gebogenes Rohr, der Uebersteiger a, angesetzt, welches den Calorisator mit dem nächstliegenden Gefässe verbindet. An der kreisförmigen Biegung trägt der Uebersteiger

Fig. 137.

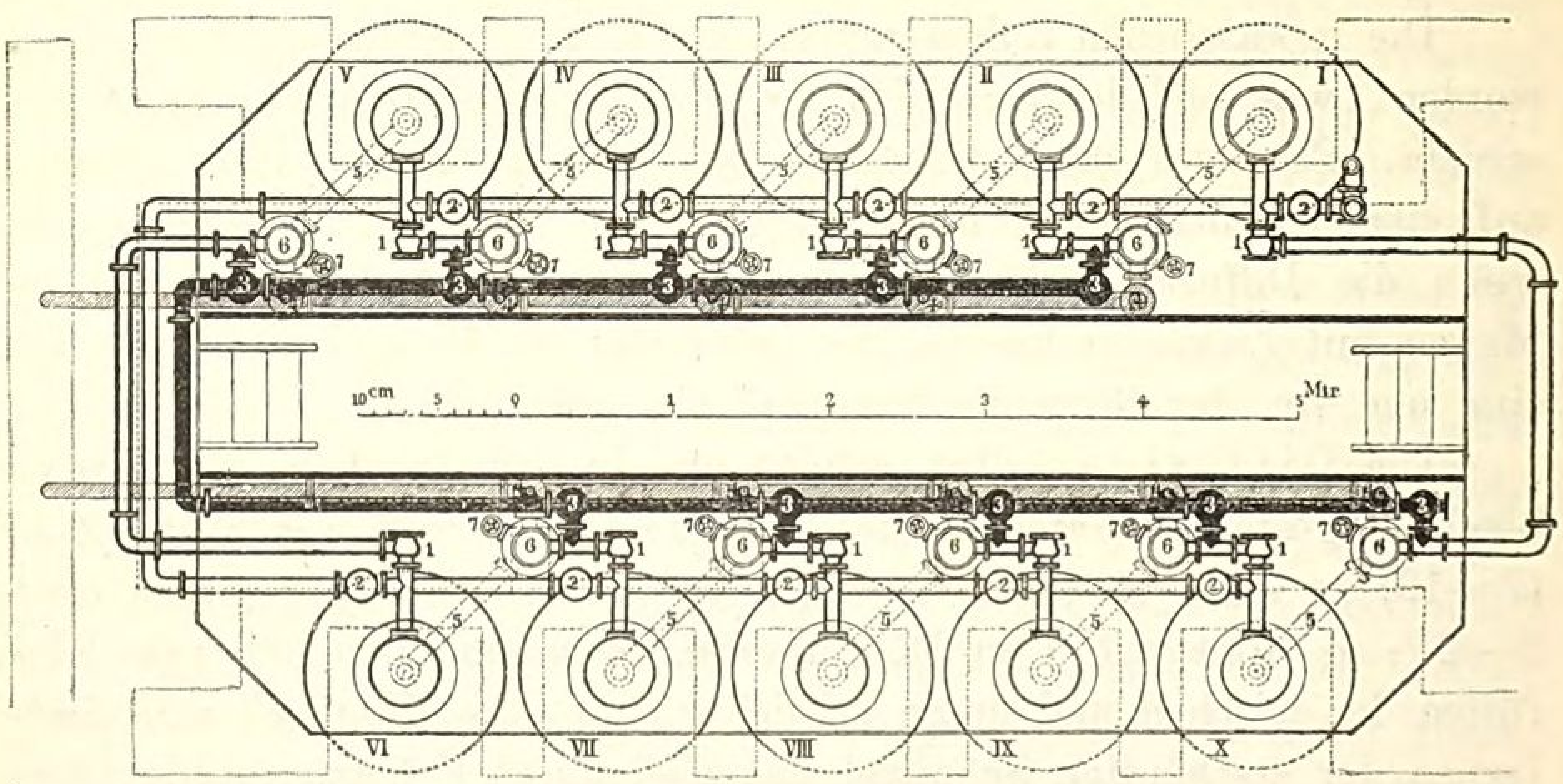
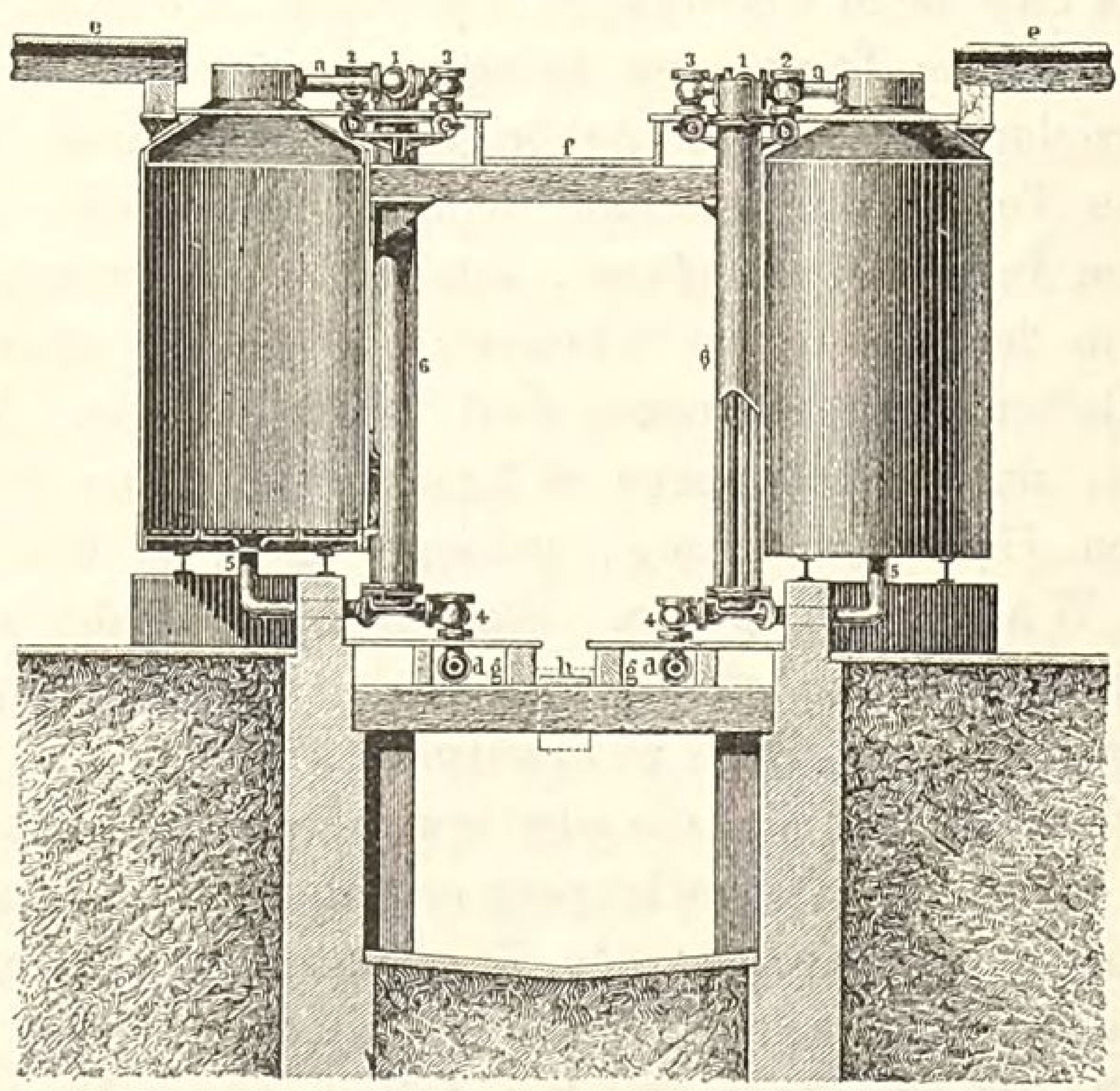


Fig. 138.



das Absperrventil 1. Die Form des Uebersteigers ergibt sich deutlich aus dem Grundriss Fig. 137, sein Eintritt in den Hals der Gefässe aus Fig. 138; in Fig. 138 ist die Form des Uebersteigers durch die übrigen Leitungen verdeckt. Dicht unter dem Uebersteigrohr liegt die Wasser-

leitung b und die Scheidepfannenleitung c. Die Wasserleitung liegt den Diffusionsgefässen zunächst; sie beginnt bei Gefäss I und kommt dort von einem hochstehenden Behälter. Sie geht an den Gefässen I—V entlang, biegt dann um, geht wieder an den Gefässen VI—X entlang und endet bei Gefäss X. Die Scheidepfannenleitung läuft analog, ist vorn bei X in einem hier nicht mehr sichtbaren Rohre bis zu den Scheidepfannen verlängert.

Die Wasserröhrenleitung hat vor jedem Gefäss ein stehendes Ventil und die Verbindung mit den Gefässen wird dadurch bewirkt, dass ein von der Hauptröhre abgezweigter kurzer Rohrstutzen in den Schenkel des knieförmigen Uebersteigers einmündet, welcher in das Diffusionsgefäss eintritt, wie aus Fig. 137 sich deutlich ergibt. Auf ähnliche Weise ist die Scheidepfannenleitung mit jedem Gefässe verbunden, mit dem Unterschiede jedoch, dass diese mit dem unteren Teile, die Wasserleitung aber mit dem oberen Teile der Gefässe in Verbindung steht, weil die Bewegung der Säfte so zu erfolgen hat, dass das Wasser oben eintritt und die Säfte von unten verdrängt, sie durch den Calorisator aufsteigen lässt und sie dann entweder durch den Uebersteiger dem nächsten Gefässe oder der Scheidepfanne zuführt. Dies wird dadurch erreicht, dass von dem Uebersteiger, gleich nach seinem Austritt aus dem Calorisator, ein kurzes Rohrstück abzweigt, welches mit der Scheidepfannenleitung verbunden ist. Dieses Rohrstück wird durch das stehende Ventil 3 geöffnet oder abgesperrt.

Zur Ableitung des Schnitzelwassers dienen die unterhalb an der vorderen Seite der Calorisatoren liegenden beiden Leitungen d, von denen die eine vor den Gefässen I—V liegt, bei I anfangend und neben V in einer offenen Rinne endigend, während die zweite Röhre ihren Anfang vor Gefäss X nimmt und neben V in derselben Rinne endet; durch kurze Rohrstutzen, die durch die Ventile 4 verschliessbar sind, stehen die Schnitzelwasserröhren mit dem untern Ende der Calorisatoren in Verbindung.

Die Heizung der Calorisatoren erfolgt durch in den Mantel derselben oben einströmenden Dampf; das dabei im Mantel kondensierte Wasser fliesst durch eine Rückleitung ab. Die Dampfleitung und die Rückleitung sind in diesen Figuren nicht dargestellt; die Ventile der Dampfleitung sind in Fig. 137 mit 7 bezeichnet.

Die erschöpften Schnitzel werden durch eine mechanische Vorrichtung fortgeschafft. Zu diesem Behufe ist in der Mitte eine vertiefte Rinne h (Fig. 138) angebracht, auf deren Boden sich ein denselben bedeckendes endloses Gewebe bewegt. Dasselbe ist um Spannwalzen ge-

schlungen, von denen eine durch eine seitlich angeordnete Riemenscheibe in Bewegung versetzt wird. Die aus den untern Mannlöchern herausgezogenen Schnitzel fallen zunächst auf den Boden g und brauchen dann nur in die Rinne h gekehrt zu werden, wo sie von dem endlosen Gewebe aufgenommen werden.

Wie die Diffusionsarbeit in den einzelnen Fabriken auch angeordnet sein mag, stets soll eine systematische Auslaugung bewirkt werden dadurch, dass die frischen Schnitzel mit dem konzentriertesten Saft, die am weitesten ausgelaugten Schnitzel mit dem frischen Wasser in Berührung gebracht werden. Der Zuckergehalt des so gewonnenen Saftes beträgt 8—10%. Je mehr Saft abgetrieben wird, desto vollkommener die Auslaugung, desto geringer aber auch die Konzentration.

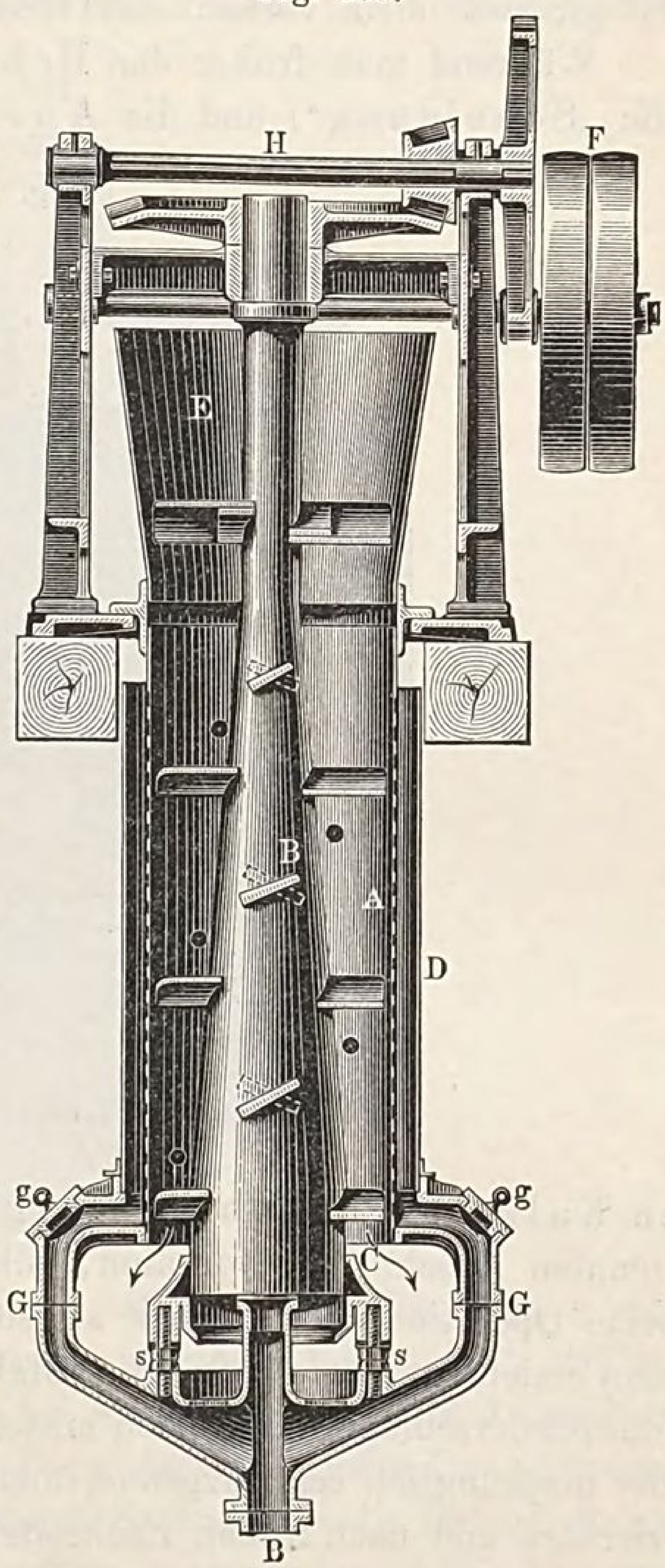
Die ausgelaugten Schnitzel sind, da an Stelle des Saftes nur Wasser getreten ist, sehr wasserreich, enthalten etwa 5% Trockensubstanz und sollen bei richtiger Leitung der Diffusion höchstens 0,2—0,4% Zucker zurückhalten. Da sie feucht nur ein geringwertiges Futtermaterial vorstellen, werden sie ausgepresst (bis zu einem Trockengehalt von 9—10%). Dies geschieht vermittelst der sog. Schnitzelpressen.

Eine *Klusemann*'sche Presse ist in Fig. 139 *(Stammer)* abgebildet. Das Auspressen der durch den Fülltrichter E aus einem Elevator einfallenden Schnitzel findet in Raum A zwischen dem Conus B und der aus gelochtem Blech bestehenden Wandung statt; die am Conus befestigten Messer bewirken durch ihre schraubenartige Richtung das Durchdrücken der Schnitzel durch den nach unten sich verengernden Raum, bis sie in der Richtung der Pfeile zwischen dem untern Teile der Wandung und dem kurzen Conus C herausfallen. Der ausgepresste Saft fliesst zwischen der Siebwand und dem Mantel D durch die beiden Röhren G, welche sich in B vereinigen, ab; von B aus geschieht die Ableitung durch ein Rohr mit starkem Fall. Der Conus C kann durch die Schrauben ss in senkrechter Richtung verstellt und dadurch die Austrittsöffnung für die Schnitzel verengert oder erweitert werden, wodurch gleichzeitig die Arbeitsmenge und der Grad der Auspressung, welche von einander abhängig sind, bestimmt werden. Je höher C steht, desto stärker werden die Schnitzel ausgepresst, desto geringer ist aber auch die verarbeitete Menge. Der Betrieb des Conus B erfolgt durch die Räder H in Verbindung mit der festen und losen Scheibe F. Bei der Inbetriebsetzung ist zu beachten, dass die Presse nur dann ihre Wirkung gut ausübt, wenn Cylinder und Trichter vollständig gefüllt

sind; sobald also der Trichter leer wird, muss die Maschine abgestellt werden. Je nach Beschaffenheit der Schnitzel ist die Presse von Zeit zu Zeit gründlich zu reinigen, zu welchem Zweck der Mantel D mit Leichtigkeit abgenommen werden kann.

Das abfliessende Wasser enthält Spuren Eiweiss, Zucker und Salze, ist wertlos; die gepressten Schnitzel enthalten noch ca. 90% Wasser und sind wegen ihres Gehaltes an stickstoffhaltigen und besonders stickstofffreien Substanzen ein gutes Futtermittel. Da sie in sehr grosser Menge abfallen und nur zu geringem Teile frisch verfüttert werden können, sucht man sie jetzt durch Trocknen zu konservieren.

Fig. 139.

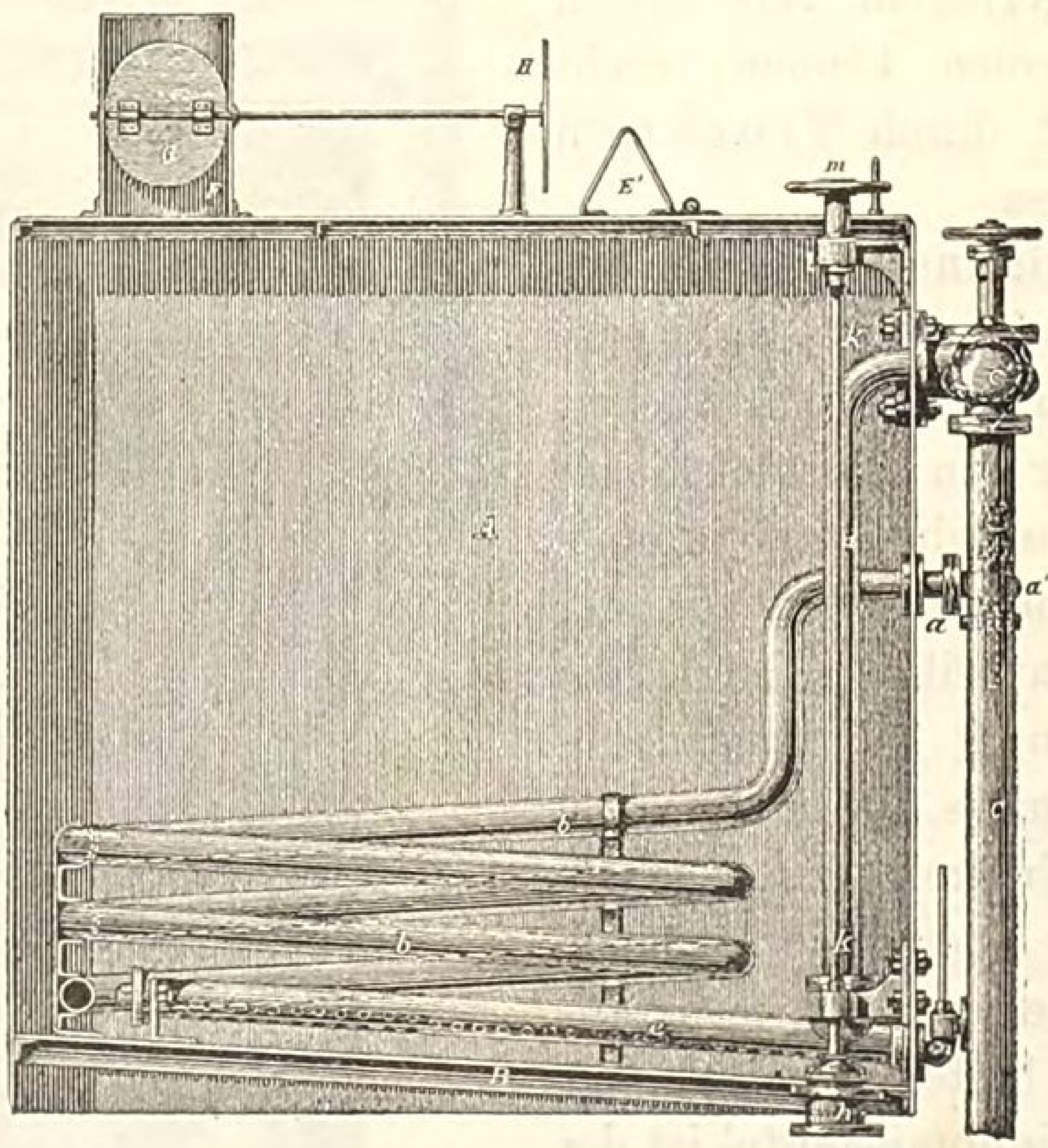


Saftreinigung. Der in besprochener Weise erzielte Saft enthält, wie erwähnt, 8—10% Zucker, daneben aber in beträchtlicher Menge anorganischen und organischen Nichtzucker, der vor der weiteren Verarbeitung durch die Saftreinigung möglichst entfernt werden muss, da er die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers beeinträchtigt und so die Ausbeute an krystallisiertem Zucker herabdrückt. Das beste und allein angewendete Reinigungsmittel ist der Kalk. Fügt man zu dem Safte Kalk, so entsteht lösliches Calciumsaccharat und dieser gelöste Kalk besonders ist es, der dann Oxalsäure, Citronensäure etc., ebenso Phosphorsäure als Kalksalze, ferner Eisenoxyd und Magnesia, ausfällt. Durch die gleichzeitig stattfindende Erwärmung werden Eiweissstoffe coaguliert. Der Kalk wirkt ferner auf Asparagin und Glutamin unter Bildung Ammoniak und Asparaginsäure und Glutaminsäure ein (Betaïn wird nicht

zersetzt), die Farbstoffe werden z. T. gefällt, z. T. verändert; suspendierte Unreinigkeiten werden von den Niederschlägen mit niedergerissen. Die durch Kalk nicht fällbaren Stoffe, insbesondere die Alkalien, bleiben gelöst. Die Ueberführung des Zuckers in Zuckerkalk macht gleichzeitig die Säfte widerstandsfähiger gegen den zerstörenden Einfluss der Wärme. — Beim Einleiten von Kohlensäure wird sodann der noch vorhandene Zuckerkalk wieder in Calicumcarbonat und Zucker zerlegt, auch etwa vorhandener freier Kalk in Carbonat verwandelt.

Während man früher das Behandeln des Saftes mit Kalk (die „Scheidung") und die Ausfällung des Ueberschusses

Fig. 140.

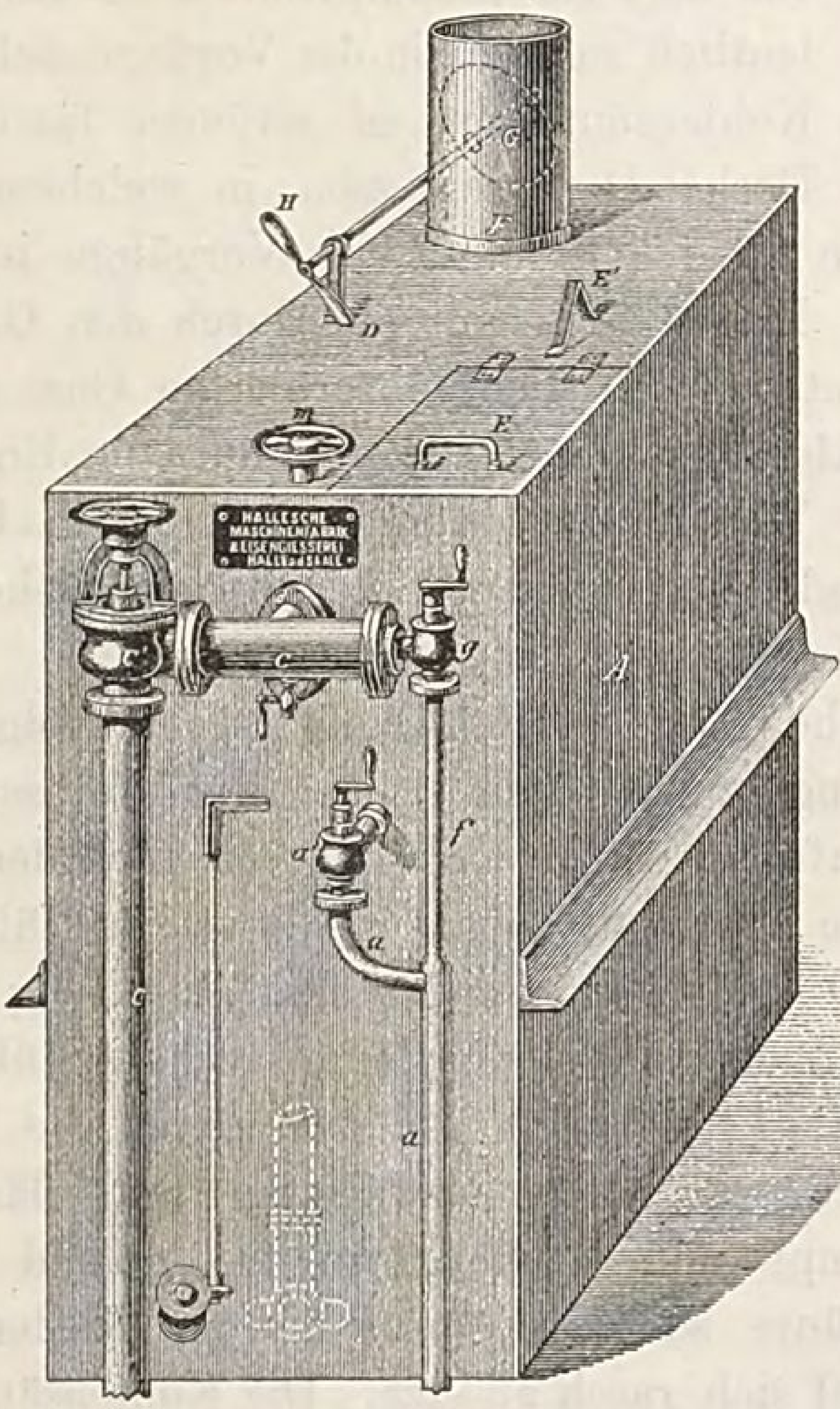


an Kalk durch Kohlensäure (die „Saturation") in zwei getrennten Abschnitten vornahm, führt man jetzt (nach *Frey-Jelinek*) beide Operationen zusammen als sog. „Schlammsaturation" aus. Man erzielt so reinere Säfte; die abfallenden grossen Schlammmassen (die Niederschläge) lassen sich mittelst Filterpressen bequem bewältigen. Der ursprünglich schwarzgraue, undurchsichtige, schleimige, schwer filtrierbare und nach Rüben riechende Diffusionssaft wird in leicht filtrierbaren Schlammsaft und dann durch Filtration in eine klare blassgelbe Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und deutlichem Ammoniakgeruch verwandelt.

Der Diffusionssaft wird vorgewärmt (mittels der bei Konzen-

tration des Saftes abfallenden „Brüdendämpfe"), dann gelangt er in die Scheide- oder Saturationspfanne, wo er mit Kalk und Kohlensäure behandelt wird. (Kalk und Kohlensäure werden im Betriebe selbst erzeugt; vgl. pag. 117; 305 ff.) Zur Scheidung dient z. B. der 140, 141 *(Muspratt)* abgebildete Apparat („Saturationskasten"; „Scheidepfanne".) A ist der zur Aufnahme des Saftes bestimmte Behälter, dessen Boden nach der Vorderwand zu abgeschrägt ist, um Saft und Schlamm durch den Rohrstutzen h leicht und vollständig abfliessen zu lassen.

Fig. 141.



Die Dampfzuleitung erfolgt durch das Rohr a mit dem Ventil a′, von wo der Dampf in die kupferne Heizröhre b strömt, in welcher die Spannung durch ein bei n angeordnetes Ventil erhalten wird. Das Condensationswasser und der nicht verbrauchte Dampf treten durch den an der Vorderwand sichtbaren Stutzen n in die Retourleitung in einen Dampfsammler. Die Kohlensäure wird von einer Druckpumpe oder mittels eines Injectors durch das Rohr c zugeführt; ihr Strom ist durch das Ventil c′ zu regulieren. Von hier gelangt sie in das Rohr d, welches sich in ein dicht über dem Boden, diesem parallel liegendes

Rohr e fortsetzt. Letzteres ist an seinem entgegengesetzten Ende verschlossen, aber an seiner ganzen Länge mit dem Boden zugekehrten Löchern durchbohrt. Diese sind, um ein gleichmässiges Ausströmen der Kohlensäure zu sichern, so verteilt, dass in dem ersten Drittel der Rohrlänge, wo der von der Pumpe ausgeübte Druck noch am stärksten ist, sich nur eine Reihe von Löchern befindet, während das zweite Drittel zwei und das letzte Drittel drei Löcherreihen hat. In dem oberen Teil des Kohlensäurerohrs ist noch ein Dampfrohr eingefügt, um nach Bedarf Dampf direkt in die Flüssigkeit blasen zu können. Zu dem Behufe zweigt sich von dem Hauptdampfrohr a das Rohr f ab, welches durch das Ventil g, deutlich sichtbar in der Vorderansicht des Apparates, den Dampf in das Kohlensäurerohr cd strömen lässt. Oben ist der Apparat durch den Deckel D verschlossen, in welchem eine Klappe E, die sich gegen den Träger E′ legt, die Vorgänge im Innern zu beobachten gestattet. Das Rohr F mit der durch den Griff H drehbaren Drosselklappe G entlässt die nicht absorbierten Gase und den Dampf ins Freie. Zur Entleerung dient, wie erwähnt, der Rohrstutzen h. In demselben sitzt ein Ventil, welches an der Stange K befestigt ist und mittels des Handrades m und einer bei l befindlichen Schraube zu öffnen und zu schliessen ist.

Der gewöhnliche Gang der Reinigung ist nun folgender: Der vorgewärmte Saft gelangt zunächst in eiserne Mischgefässe, worin der gepulverte Kalk im Safte gelöscht wird, oder es wird der Kalk als Kalkmilch in der Pfanne zugefügt, sobald sie etwa zur Hälfte mit Saft gefüllt ist. (Auf 100 kg Rüben wendet man 2—3 kg Kalk an. 3 % Kalk führen allen Zucker in Monocalciumsaccharat über. Früher arbeitete man mit ½—1 % Kalk.) Zu dem durch die Löschwärme des Kalkes fast bis zur Siedehitze erwärmten Saft lässt man in der Scheidepfanne Dampf und Kohlensäure treten und setzt das Einleiten der Kohlensäure so lange fort, bis der Niederschlag (in einer entnommenen Probe) sich rasch absetzt. Die Kohlensäurezuleitung wird unterbrochen, wenn die Alkalinität (auf Kalk berechnet) noch 0,10—0,15 % beträgt.

Der Inhalt der Pfanne geht nun durch die Filterpresse (Schlammpresse); der filtrierte Saft wird dann noch einer zweiten, selbst dritten Saturation unterworfen. Es wird dabei noch ½—1 kg Kalk für je 100 kg Rüben zugesetzt und unter Einleiten von Kohlensäure fast bis zum Sieden erhitzt. Nimmt man nur noch zweite Saturation vor, so fällt man den Kalk vollständig aus; wird dreimal saturiert, so fällt man nur bis 0,06—0,08 % und nimmt schliesslich bei der dritten Sa-

turation den Rest des Kalkes mit Kohlensäure oder schwefliger Säure fort.

Bis vor Kurzem wurde der saturierte Saft über Knochenkohle filtriert; diese teure (bei der Zuckerraffination zu besprechende) Arbeitsweise ist jetzt meist aufgegeben; zur Entkalkung und Entfärbung dient jetzt meist die besprochene dritte Saturation („Nachsaturation") mit schwefliger Säure. (Darstellung durch Verbrennen von Schwefel; auch Verwendung von flüssiger Säure, vgl. pag. 403; auch andere Entfärbungsmittel: Sulfite, hydroschweflige Säure etc. sind vorgeschlagen worden.) Die vom Aetzkalk befreiten Säfte besitzen noch — in Folge der Gegenwart von Alkalien und Amoniak — schwach alkalische Reaktion. Bei guter Scheidung sind (bei doppelter Saturation) $^2/_3$—$^3/_4$ der Gesamtmenge des Nichtzuckers aus dem Safte entfernt.

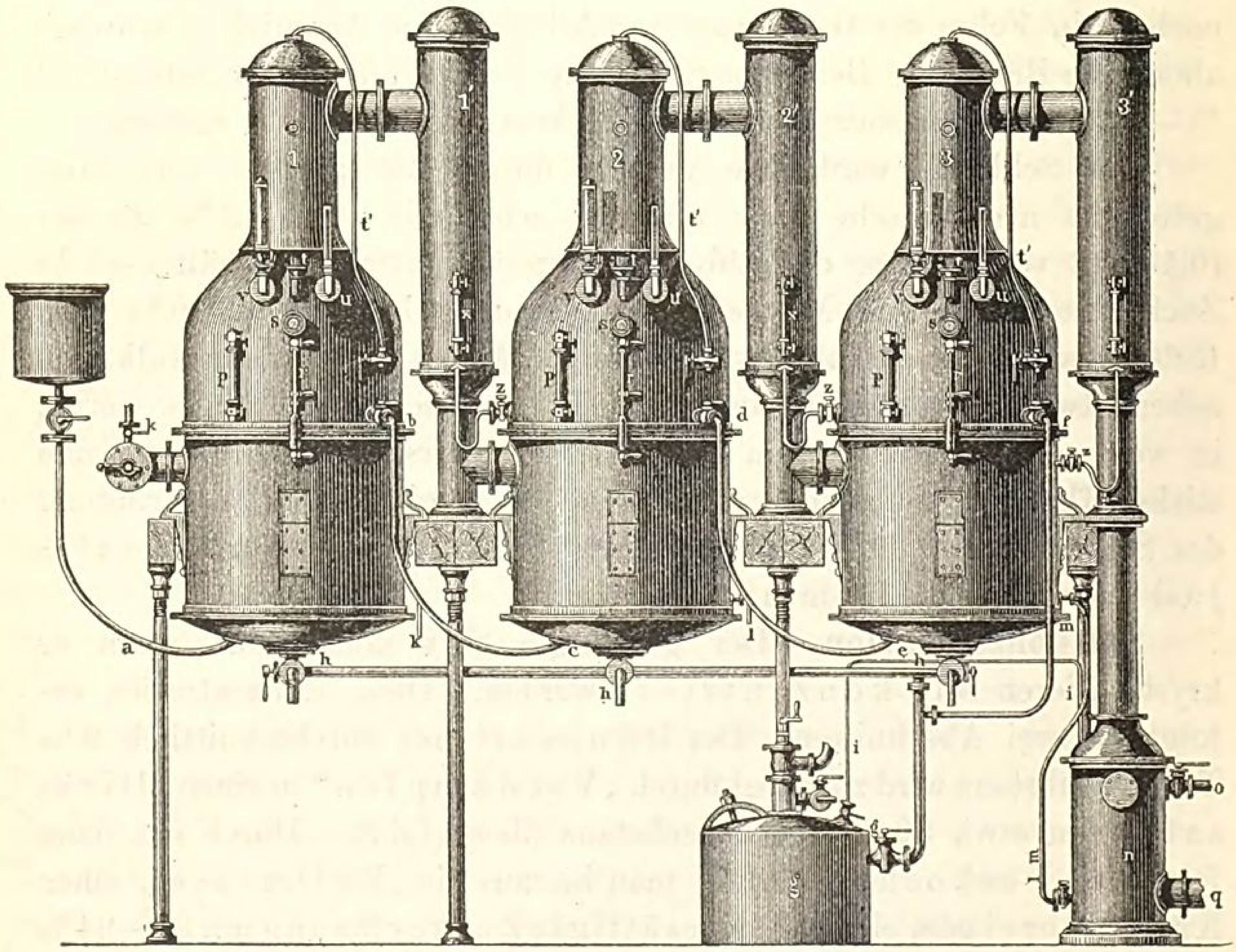
Der Schlamm wird, wie gesagt, durch Filterpressen vom Safte getrennt; man wäscht nach („süsst ab") bis zu 1—2 % Zucker (0,1—0,2 vom Zucker der Rübe); unabgesüsster Schlamm hält 4—5 % Zucker zurück). Die Menge des Schlammes beträgt ca. 10 % vom Rübengewicht; er enthält etwa 35—45 % Mineralstoffe, meist Kalk, daneben etwa 1 % Phosphorsäure, und ist ein geschätztes Düngematerial, in welchem den Feldern ein Teil der Phosphorsäure (neben Kalk und stickstoffkaltiger Substanz) zurückgegeben wird. — Zur Verbringung des Schlammsaftes in die Filterpressen dienen Saftheber (Montejus) oder auch Schlammpumpen.

Saftkonzentration. Der gereinigte Saft muss nun, wenn er krystallisieren soll, konzentriert werden. Diese Konzentration erfolgt in zwei Abschnitten. Der Dünnsaft mit durchschnittlich 9 % Trockensubstanz wird zunächst durch „Verdampfen" in einen „Dicksaft" von etwa 50 % Trockensubstanz übergeführt. Durch das dann folgende „Verkochen" erhält man hieraus die „Füllmasse", einen Krystallbrei oder eine heissgesättigte Zuckerlösung mit 90—94 % Trockensubstanz. Welche Wassermengen hiebei zu bewältigen sind, geht aus folgender Berechnung hervor. Bei einem Trockengehalt von 9 % geben 100 T. Saft 9,6 T. Füllmasse von 94 % Trockengehalt und sind hiebei 90,4 T. Wasser zu verdampfen. 100 kg Rüben geben etwa 170 kg Saft; werden täglich 3000 DCtr. Rüben verarbeitet, so müssen rund 4600 DCtr. Wasser verdampft werden. Es ist deshalb die Verdampfung möglichst rationell durchzuführen.

Ursprünglich erfolgte das Verdampfen und das Verkochen in offenen Pfannen über freiem Feuer, also mit unvorteilhafter Ausnützung der Wärme. Dieser Missstand ebenso, wie die hiebei eintretende Bräu-

nung und Zersetzung des Saftes führten zu Einführung der Dampfheizung, zunächst unter Beibehaltung offener Pfannen (mit Verwendung von Schlangenrohren zur Durchleitung indirekten Dampfes). Dann kamen geschlossene Verdampfapparate mit Anwendung verminderten Luftdruckes, wie sie ja auch jetzt noch üblich sind. Man kann durch diese Druckminderung den Siedepunkt konzentrierter Säfte von über 100° auf 60—70° herunterdrücken und so Zersetzung und Bräunung des Saftes ausschliessen, sowie auch statt Kesseldampf den von

Fig. 142.



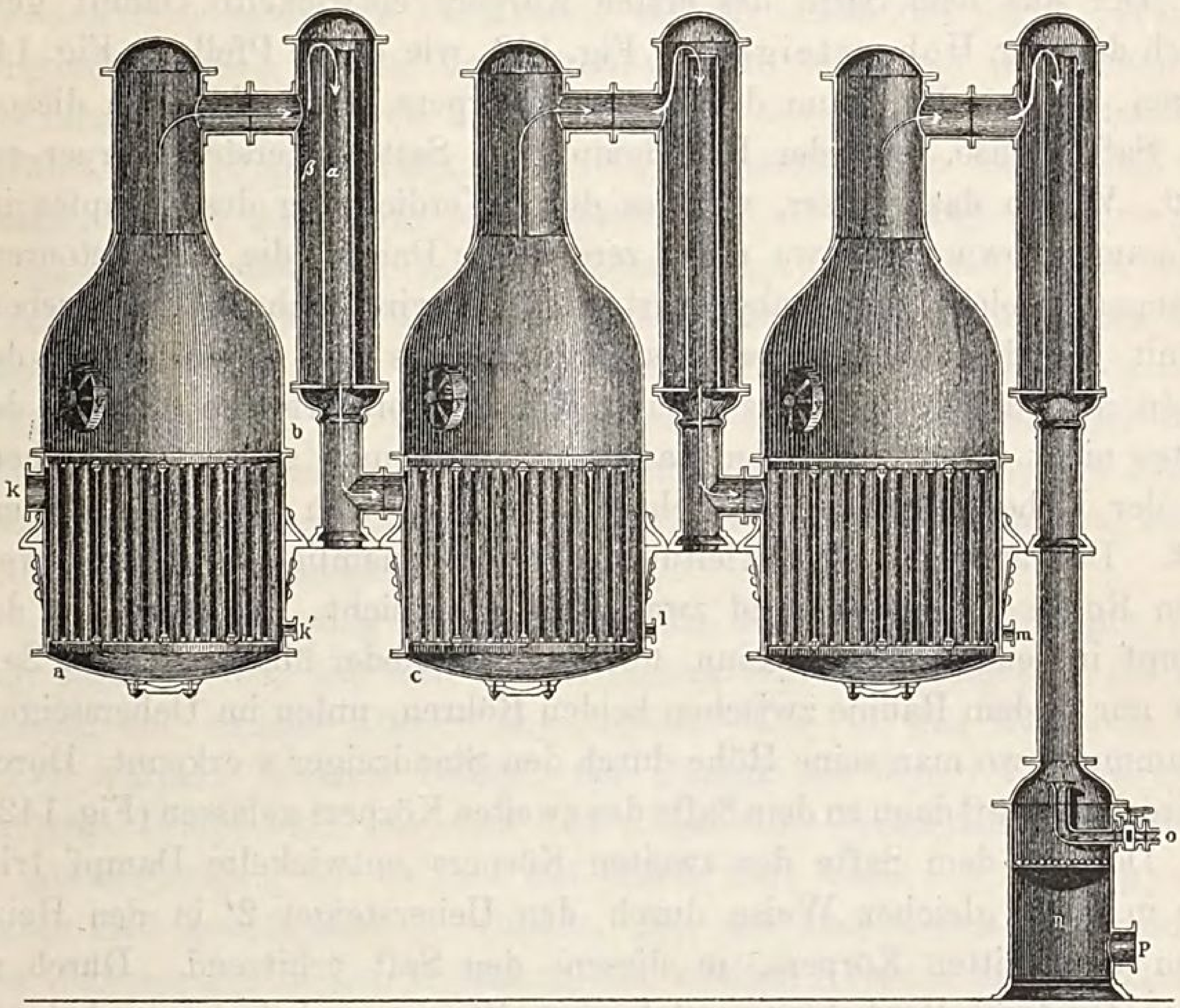
den Maschinen ausgeblasenen „Retourdampf“ oder auch den aus den verdampfenden Säften entwickelten „Saftdampf“ verwenden.

a) **Verdampfen.** Die Verdampfung unter Druckminderung wurde schon von *Howard* 1813 angewendet; den Saftdampf als Heizdampf zu verwenden, lehrte *Rillieux* in Amerika, dann *Tischbein* (1850) in Europa. *Robert* in Seelowitz verbesserte den *Rillieux*'schen Apparat, der die Gestalt eines liegenden Kessels mit horizontalen Heizröhren hatte. *Robert* stellte den Kessel aufrecht und leitete den Dampf in einen besondern Heizraum im untern Teile des Kessels. Dieser Heizraum ist von zahl-

reichen, an beiden Enden offenen Röhren durchzogen, in denen der auf- und absteigende Saft erhitzt wird. Man unterscheidet jetzt liegende und stehende Verdampfapparate; den einzelnen Apparat bezeichnet man als „Körper". Wird der in einem „Körper" entwickelte Dampf zur Verdampfung in einen zweiten, der Saftdampf hieraus in einen dritten Körper etc. geleitet, so spricht man von „Zweikörper", „Dreikörper" u. s. w.

Betrachten wir als Beispiel einen *Robert*'schen Dreikörper in der ursprünglichen Konstruktion (Fig. 142, 143; *Stammer*, *Zuckerfabrikation*).

Fig. 143.



Die drei Verdampfpfannen oder die Körper des Apparates 1, 2, 3 haben gleiche Einrichtung. Eine grosse Zahl (mehrere hundert) von Röhren ist mit ihren Enden in entsprechende Oeffnungen zweier horizontaler Böden befestigt, die den cylindrischen Raum des Körpers, den Dampfheizraum, unten von dem kleinen gewölbten Bodenraume und oben von dem geräumigen Saftdampfraume trennen. Der Bodenraum steht auf diese Weise mit dem Saftdampfraume durch die Röhren in Verbindung; in die Körper eingelassener Saft füllt den Bodenraum, die Röhren und tritt über die Röhren in den Saftdampfraum. Wird Dampf in den Heizraum geleitet, so umspielt derselbe die Röhren,

den obern und untern Boden und erhitzt so den Saft. Die Körper sind von Eisen, bis auf die Röhren, die meistens von Kupfer oder gezogene Messingröhren sind.

Denken wir alle drei Körper bis zur gehörigen Höhe mit Saft gefüllt. Bei k tritt in den Heizraum des ersten Körpers Dampf aus dem Dampfsammler, also Rück- oder Maschinendampf, und bringt den Saft zum Sieden. Das in dem Heizraum durch Verdichtung des Dampfes entstandene Wasser wird durch k weggeleitet, z. B. in den Wasserbehälter zum Speisen des Dampfkessels.

Der aus dem Safte des ersten Körpers entwickelte Dampf geht durch den sog. Uebersteiger, 1′ Fig. 142, wie es die Pfeile in Fig. 143 zeigen, in den Heizraum des zweiten Körpers und erhitzt in diesem den Saft ebenso, wie der Rückdampf den Saft im ersten Körper erhitzt. Wohin das Wasser, welches durch Verdichtung des Dampfes im Heizraum, sowie der etwa nicht verdichtete Dampf, die sog. Retouren, gelangen, welche aus l abgeführt werden, wird sich später ergeben. Damit bei dem Uebertreten des Dampfes aus dem Dampfraume des ersten in den Heizraum des zweiten Körpers fortgerissene Tropfen des Saftes nicht in den letzteren Raum gelangen und so verloren gehen, hat der Uebersteiger die Einrichtung, wie sie sich aus Fig. 143 ergibt. Das aufrechte Dampfleitungsrohr α ist nämlich von einem weiteren Rohre β umgeben und zwar, wie man sieht, so, dass nur der Dampf in jenes gelangen kann, übergerissener oder übergespritzter Saft sich nur in dem Raume zwischen beiden Röhren, unten im Uebersteiger, ansammelt, wo man seine Höhe durch den Standzeiger x erkennt. Durch z wird dieser Saft dann zu dem Safte des zweiten Körpers gelassen (Fig. 142).

Der aus dem Safte des zweiten Körpers entwickelte Dampf tritt nun in ganz gleicher Weise durch den Uebersteiger 2′ in den Heizraum des dritten Körpers, in diesem den Saft erhitzend. Durch m gehen das durch Verdichtung entstandene Wasser und der unverdichtete Dampf (die Retouren) ab, wohin, wird sich unten zeigen.

Der aus dem Safte des dritten Körpers entwickelte Dampf gelangt nun schliesslich in den letzten Uebersteiger 3′, dessen Dampfrohr sich nach unten verlängert und hier mit dem Behälter n, dem sog. Kondensator oder der Kondensation, in Verbindung steht. Durch das aufrecht gebogene Rohr o spritzt kaltes Wasser ein, verdichtet den Dampf, damit warmes Wasser bildend, welches von einer Pumpe, die mit dem Rohre q in Verbindung steht, weggezogen wird. Die Siebplatte in n befördert die Verdichtung durch Zerteilung des Wassers (Fig. 142 und Fig. 143).

Die Verdichtung des Dampfes durch das kalte Wasser erfolgt in dem Kondensator so rasch, dass eine starke Verdünnung des Dampfes in dem Körper 3 die Folge davon ist, dass sich also der Dampfdruck über dem Safte in dem Körper beträchtlich vermindert, wodurch der Siedepunkt des Saftes erniedrigt wird. Es entsteht, wie man in der Praxis zu sagen pflegt, eine Luftleere in dem dritten Körper. Eine solche sog. Luftleere wird aber auch, wenngleich in weit beschränkterem Grade, in dem zweiten und dem ersten Körper dadurch hervorgebracht, dass die Dampfheizräume des dritten und zweiten Körpers mit dem Kondensator in Verbindung stehen, indem das durch Verdichtung entstandene Wasser und der unverdichtete Dampf (die Retouren) aus diesen Räumen durch l und m (vergl. oben) in den Kondensator geführt werden (Fig. 142). Von l geht nämlich ein Rohr nach m, welches in der Abbildung weggelassen ist; die vereinigten Rohre sind unten, am Kondensator, mit lm bezeichnet. Beide lassen sich auch durch eine besondere Pumpe, die Brüdenpumpe, wegziehen, und eine solche findet sich jetzt vielfach zu diesem Zwecke. Das hier erhaltene Brüdenwasser, der ohne Wasserzutritt durch Oberflächenabkühlung kondensierte Saftdampf, ist das reinste Wasser, dessen die Fabrikation sich bedienen kann. Es enthält nur Spuren von Zucker, fetten Stoffen und Ammoniak.

Die Verminderung des Druckes über dem siedenden Dampfe, eine sog. Luftleere ist, wie sich aus Früherem ergibt, wenigstens für den zweiten und dritten Körper unerlässlich. Der in den Heizraum des ersten Körpers tretende Dampf, der Dampf aus dem Dampfsammler, hat eine Temperatur von etwa 105°, also eine Temperatur, die höher ist als diejenige, bei welcher der dünne Saft siedet, er vermag also diesen Saft zum Sieden zu erhitzen. Der aus dem ersten Körper durch den Uebersteiger in den Heizraum des zweiten Körpers tretende Dampf kann aber nun höchstens eine Temperatur von 100° haben und wäre deshalb nicht im Stande, den in diesem Körper enthaltenen Saft, auch wenn dieser nur mit 100° kochte, zum Sieden zu bringen. Wird nun aber im zweiten Körper der Siedepunkt des Saftes erniedrigt, z. B. auf 90° herabgedrückt, wird eine sog. Luftleere erzeugt, so kann das Sieden des Saftes durch jenen Dampf bewirkt werden. Der aus dem zweiten Körper in den Heizraum des dritten übergehende Dampf hat dann natürlich nur eine Temperatur von 90°, die Luftleere in dem dritten Körper muss deshalb so bedeutend sein, dass der Saft in demselben bei einer unter 90° liegenden Temperatur siedet, wenn jener Dampf den Saft wirklich zum Sieden bringen soll. In der That ist es durch gute

Kondensation möglich, den Siedepunkt im dritten Körper sogar auf 60° zu erniedrigen.

Die Verminderung des Druckes über dem Safte des zweiten und dritten Körpers durch rasche Verdichtung des Dampfes in dem Kondensator mittelst des einspritzenden kalten Wassers setzt natürlich voraus, dass sich über dem Safte nur Dampf und keine Luft befindet. Es ist deshalb hier bis jetzt angenommen, dass die Verdampfung bereits in vollem Gange sei. Soll die Verdampfung erst beginnen, so dient die Pumpe, welche später das warme Wasser aus dem Kondensator wegholt, anfangs als Luftpumpe und entleert die Luft aus dem Apparate, wobei natürlich der Hahn des Wassereinspritzrohres geschlossen wird. So wird nicht allein in dem dritten Körper, dessen Dampf direkt mit dem Kondensator in Verbindung steht, sondern auch in dem zweiten und ersten Körper, deren Dampfraum durch das Rohr lm (Fig. 142), welches die Retouren aus dem Heizraum des dritten und zweiten Körpers dem Kondensator zuführt, mit diesem verbunden ist, eine Luftleere erzeugt. Sobald der Saft im ersten Körper siedet, treibt der Dampf die Luft aus diesem und dem Heizraum des zweiten Körpers, in welchen er übergeht, vollständig in den Kondensator; in gleicher Weise wird, sobald der Saft im zweiten Körper zu sieden anfängt, die Luft aus diesem und aus dem Heizraume des dritten durch den Dampf in den Kondensator verdrängt und ebenso schliesslich die Luft aus dem dritten Körper, wenn hier der Saft zu sieden beginnt, in den Kondensator getrieben.

Es versteht sich von selbst, dass man den Hahn des Wassereinspritzrohres des Kondensators schon etwas früher öffnet, als Dampf aus dem Heizraum des zweiten, also aus dem Safte des ersten Körpers in den Kondensator gelangt, und dass man ihn nach und nach mehr öffnet, wenn später der Saft auch im zweiten und dritten Körper siedet. Ist alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben, so erhält sich die Luftleere durch die rasche Verdichtung des Dampfes. Am bedeutendsten ist die Luftleere im dritten, am geringsten, ja Null im ersten Körper. Der Dampfraum des dritten Körpers steht durch ein sehr weites Rohr mit dem Kondensator in Verbindung, was das Entweichen des Dampfes und dessen Verdichtung befördert; die Dampfräume des zweiten und ersten Körpers stehen nur durch weit engere Abzugsrohre (lm) für die Retouren aus den Heizräumen des dritten und zweiten Körpers mit dem Kondensator in Verbindung, was das Entweichen des Dampfes und dessen Verdichtung verzögert. Im dritten Körper ist überdies die Dampfbildung am schwächsten, im ersten am lebhaftesten. Wie schon oben gesagt, bedarf es im ersten Körper der Luftleere nicht, wenn der Ma-

schinendampf eine höhere Temperatur als 100° hat; man lässt dann den Saft so lebhaft sieden, dass die Temperatur nicht unter 100° kommt. Wird im ersten Körper eine Luftleere erzeugt, indem man den Dampf aus dem Heizraume des zweiten Körpers rascher, durch eine Brüdenpumpe, wegnimmt, so braucht der Maschinendampf keine höhere Temperatur als 100° zu haben, also nicht Ueberdruckdampf zu sein und man vermindert dann nicht die mechanische Wirkung des Dampfes in der Dampfmaschine, ja der Dampf kann dann selbst mit Unterdruck, mit niedererer Temperatur als 100° eintreten. (Auch wenn die Verdampfung im Gange ist, muss die Pumpe noch Luft mitnehmen, die durch den Saft und besonders durch das Einspritzwasser in den Apparat gelangt. Die Pumpe wird die nasse Luftpumpe genannt, weil sie neben Wasser zugleich die Luft wegnimmt.)

Die drei Körper enthalten in der Praxis nicht alle gleichen Saft; der erste Körper enthält den dünnsten, der zweite konzentrierteren und der dritte noch konzentrierteren. Das Verdampfen ist nämlich in dem ganzen Apparate ein ununterbrochenes, d. h. der Saft durchzieht den ganzen Apparat; es fliesst fortwährend in den ersten Körper der zu verdampfende Saft ein und aus dem dritten Körper der eingedampfte Saft ab. a (Fig. 142) ist das Rohr, durch welches der Saft aus einem Saftbehälter dem ersten Körper zugeführt wird; durch b c geht er aus dem ersten Körper in den zweiten über, durch d e aus dem zweiten in den dritten. Aus diesem fliesst endlich der Saft durch f in den Saftheber (Montejus) g, aus welchem er beliebig weiter befördert wird. Zufluss und Abfluss des Saftes können durch Hähne reguliert werden. Da in dem Körper 3 eine beträchtliche Luftleere stattfindet, so wird der Saftheber zuvor dadurch luftleer gemacht, dass man aus ihm die Luft durch Dampf austreibt und ihn dann mit dem Kondensator durch Rohr i i verbindet.

h ist das Rohr, durch welches die Körper vollständig entleert werden können, indem man den Saft aus jedem Körper in den Saftheber ablässt. p sind die Standzeiger der Körper. r ist die Vorrichtung, um den Körpern Proben des Saftes entnehmen zu können behufs der Bestimmung der Konzentration. (Ein cylindrischer Behälter lässt sich, wie ein Standzeiger, mit dem Körper in Verbindung setzen; hat er sich mit Saft gefüllt, so schliesst man ihn von dem Körper ab und öffnet einen Lufthahn, wonach unten der Saft abgelassen werden kann.) ss Gläser zum Einsehen in den Apparat (Glasaugen). Diesen gegenüber befinden sich ebenfalls solche Gläser, vor denen eine Flamme brennt, durch welche also der Inhalt der Körper beleuchtet wird. t

kleiner Trichter mit Hahn zum Einlassen von Fett (Butter) oder Paraffin in den Körper (Butterhahn). Schäumt nämlich der Saft beim Kochen so stark, dass Ueberkochen droht, so beseitigt man diesen Uebelstand durch Einlassen von ein wenig Fett in den Körper. t′ Rohr zum Einlassen von Luft in die Körper mittelst des unten daran befindlichen Hahns (Lufthahn). Der Butterhahn kann indes zugleich als Lufthahn dienen. u Thermometer, welches die Temperatur des siedenden Saftes zeigt; v abgekürztes Barometer, welches den Betrag der Verminderung des Druckes in jedem Körper über dem siedenden Safte, den Grad der sog. Luftleere erkennen lässt.

Statt dieser und verwandter stehender Verdampfapparate — (Zwei-, Drei-, Vierkörper) sind auch liegende Apparate, z. B. die *Wellner-Jellinek*'schen Mehrkörper, kofferartige Kessel mit gewölbter Decke mit horizontalen Heizröhren (ähnlich den in Fig. 145; 146 abgebildeten) im Gebrauch.

b) **Verkochen.** Der verdampfte Saft („Dicksaft" von ca. 50% Trockensubstanz) wird nochmals filtriert (in Filterpressen, früher über Knochenkohle) und nach eventueller Abstumpfung überschüssigen Alkalis als „Klärsel" in das Vacuum zum Verkochen gebracht. Man kocht entweder auf Korn oder blank. Beim Kochen auf Korn wird soweit eingekocht, dass schon im Vacuum selbst die Abscheidung von Zuckerkrystallen beginnt, und beim Blankkochen stellt man nur eine heissgesättigte Zuckerlösung dar, die dann beim Abkühlen Krystalle liefert. Die Ausbeute an Krystallen ist beim Kochen auf Korn grösser, doch ist es hiefür erforderlich, dass der Gehalt an die Krystallisation beeinträchtigendem Nichtzucker nicht zu hoch ist; die später von den Krystallen abgezogenen Ablaufsirupe können nur blank gekocht werden.

Bei den Apparaten zum Verkochen kommen ebenso, wie bei den Verdampfapparaten, grosse Verschiedenheiten in der Konstruktion vor. Hier sei zunächst ein älterer Kochapparat (Fig. 144; *Stammer, Zuckerindustrie*) abgebildet und besprochen.

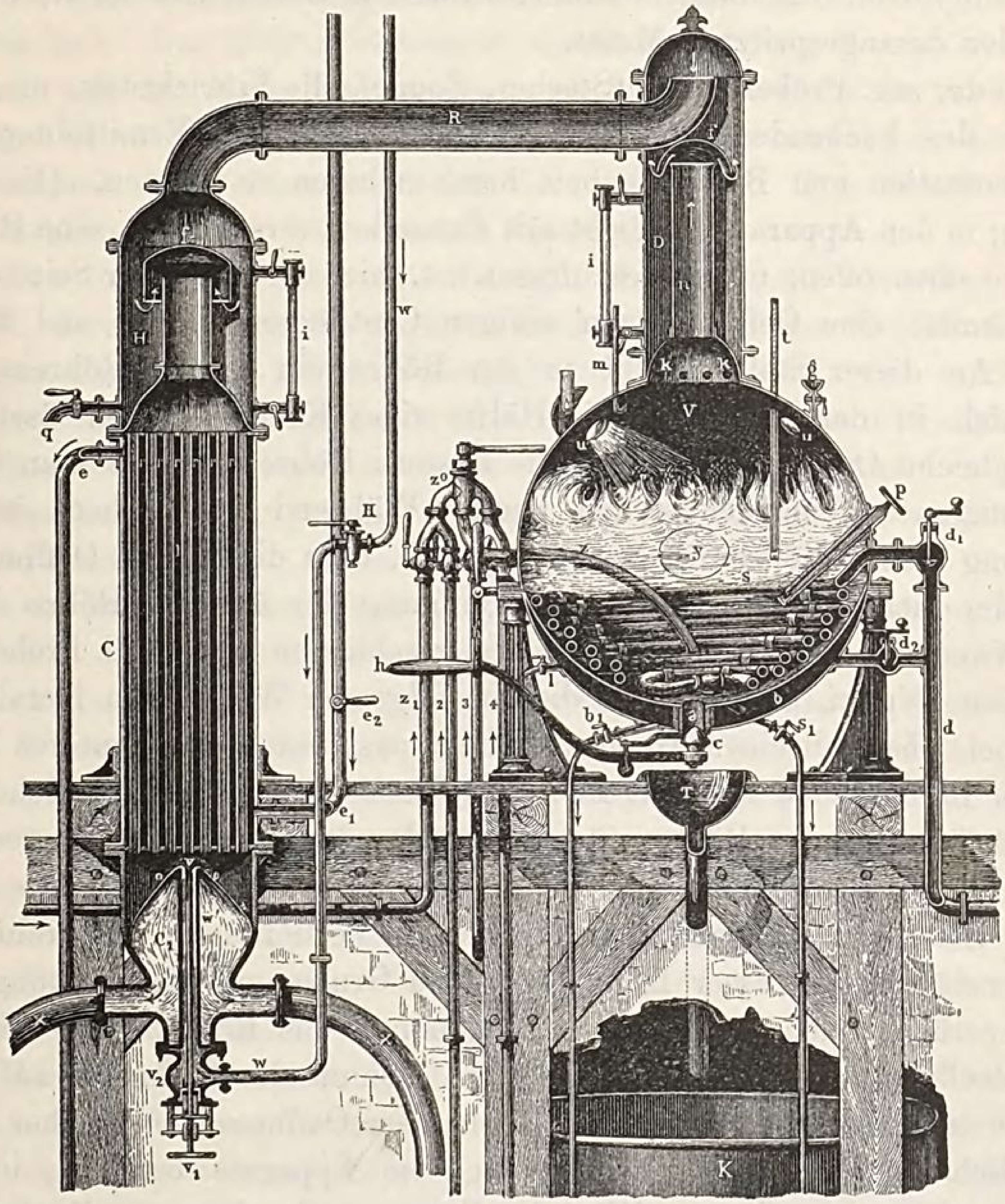
Das Kochgefäss (die Kochpfanne, das Vacuum) hat keine Aehnlichkeit mit den Körpern des *Robert*'schen Verdampfapparates, seine Form nähert sich meist mehr oder weniger einer Kugel. Auf demselben befindet sich der cylindrische Aufsatz D, der „Dom", welcher das Uebersteigen des kochenden Saftes möglichst verhüten soll. Vom obern Teile des Domes ab führt das Rohr R die Dämpfe in den Uebersteiger H, aus welchem sie dann in den Kondensator C gelangen.

Die Flüssigkeiten treten in das Vacuum V durch das Rohr z,

dessen Hahn z^0 (Saughahn) und die Rohre z_1, z_2, z_3, z_4 (Saugrohre), welche letzteren die verschiedenen zu verkochenden Säfte und Sirupe oder Wasser zum Reinigen des Vacuums aus betreffenden Behältern zuführen.

Das Erhitzen der Flüssigkeiten geschieht mittelst Dampfes, welcher durch das vom Hauptdampfrohre sich abzweigende Rohr d aus dem

Fig. 144.



Dampfkessel zugeleitet wird. Der Dampf kann durch den Hahn d_1 in die Dampfspirale s (die Dampfschlange), durch den Hahn d_2 in den Raum b geleitet werden, welcher von dem Boden des Vacuums und einem diesen umgebenden Mantel gebildet wird; man nennt ihn Doppelboden. Das Retourrohr s_1 führt das kondensierte Wasser und den nicht kondensierten Dampf aus der Schlange s weg, der Retourhahn b_1 aus dem Doppelboden b. l ist ein Lufthahn zum Auslassen des Dampfes

und Einlassen von Luft, wenn schnelle Mässigung der Temperatur erforderlich ist.

t das Thermometer; m das Barometer, statt dessen jetzt häufig ein Federmanometer vorhanden ist; g der Lufthahn, Fetthahn, um Luft oder Fett oder Paraffin einzulassen zum Verhüten des Uebersteigens stark schäumender Säfte; u und u' die Glasaugen, u' beleuchtet durch eine Lampe oder Gasflamme, u zum Hineinsehen, Beobachten der kochenden und der darangespritzten Masse.

p der sog. Probestecher (Stecher, Sonde), die Vorrichtung, um eine Probe des kochenden Inhaltes des Vacuums behufs Ermittelung der Konzentration und Beschaffenheit herausnehmen zu können. (Es geht schräg in den Apparat, luftdicht mit demselben verschraubt, eine Röhre, welche oben offen, unten geschlossen ist, hier aber an einer Seite einen Ausschnitt, eine Oeffnung von einigen Centimetern Länge und Breite hat. An dieser Stelle steckt in der Röhre ein kurzes Röhrenstück, das sich in der Röhre um die Hälfte eines Kreises drehen lässt und eine gleiche Oeffnung hat, wie die äussere Röhre, so dass man beide Oeffnungen aufeinander stellen kann. Während des Kochens ist die Stellung dieses Röhrenstückes eine solche, dass die beiden Oeffnungen einander nicht decken, sondern die Oeffnung der äusseren Röhre durch die Wand des inneren Röhrenstückes geschlossen ist. Soll Probe genommen werden, so geschieht dies in folgender Weise: Ein metallener Stempel, oben mit einem Griffe versehen, passt mit seinem unteren Teile in das Röhrenstück und hat hier eine Vertiefung (Grube), welche mit den Oeffnungen des Röhrenstückes und der äusseren Röhre korrespondiert. Mit Hilfe zweier Vorsprünge oder hervorragenden Stifte fasst dieser Stempel (der eigentliche Stecher) in Vertiefungen des drehbaren Röhrenstückes, in einer Lage, wo seine Grube und die Oeffnung des Röhrenstückes sich decken. Dreht man nun das Röhrenstück mittelst des Stechers um einen Viertelkreis, so kommt die Oeffnung auf diejenige der äusseren Röhre, deckt auch diese Oeffnung, in welcher Lage natürlich die Flüssigkeit, welche sich im Apparate befindet, in die Grube des Stechers fliesst. Wird das Röhrenstück wieder in die frühere Lage zurückgedreht, so ist das Innere des Apparates von der Luft wieder abgesperrt, auch wenn der Stecher herausgezogen wird. Die in der Grube des Stechers befindliche geringe Menge Flüssigkeit dient zur Probe.)

Der Conus c, entweder ganz aus Rotguss und eingeschliffen, oder mit dickem Kautschuk überzogen, schliesst die untere Oeffnung a des Vacuums luftdicht. Er wird durch den Hebel h, welchen der Hebel h' (die Gabel) niederdrückt, gegen die Oeffnung gepresst. Die aus a

abgelassene Zuckermasse (Füllmasse) fliesst durch den Trichter T entweder in das grosse, schalenförmige Gefäss K, welches mit einem Doppelboden versehen ist, um den Inhalt durch Dampf anwärmen zu können (den Anwärmer), oder wird in kleinen tragbaren Gefässen (Füllbecken) aufgefangen, um weiter befördert zu werden. y ist das Mannloch des Apparates.

Die innere Einrichtung des Domes D ist aus der Abbildung leicht verständlich. Das Rohr n verengert die Abzugsöffnung für die Dämpfe; dadurch soll das Ueberkochen erschwert werden. Etwa überkochende Flüssigkeit wird durch die Fangklappe f im Dome zurückgehalten und fliesst durch die Oeffnungen k ins Vacuum zurück. Der Standzeiger i lässt erkennen, wenn Ueberkochen stattfindet.

Aus dem Dome gehen die Dämpfe (der Brüden), wie schon oben gesagt, durch das Rohr R zunächst in den Uebersteiger H (Sturzkessel) mit dem Standzeiger i. Etwa übergekochte Flüssigkeit wird durch den Hahn q abgelassen. Die Fangklappe f_1 verhindert, dass Flüssigkeit in den Kondensator gelangen kann, in welchen nun die Dämpfe eintreten.

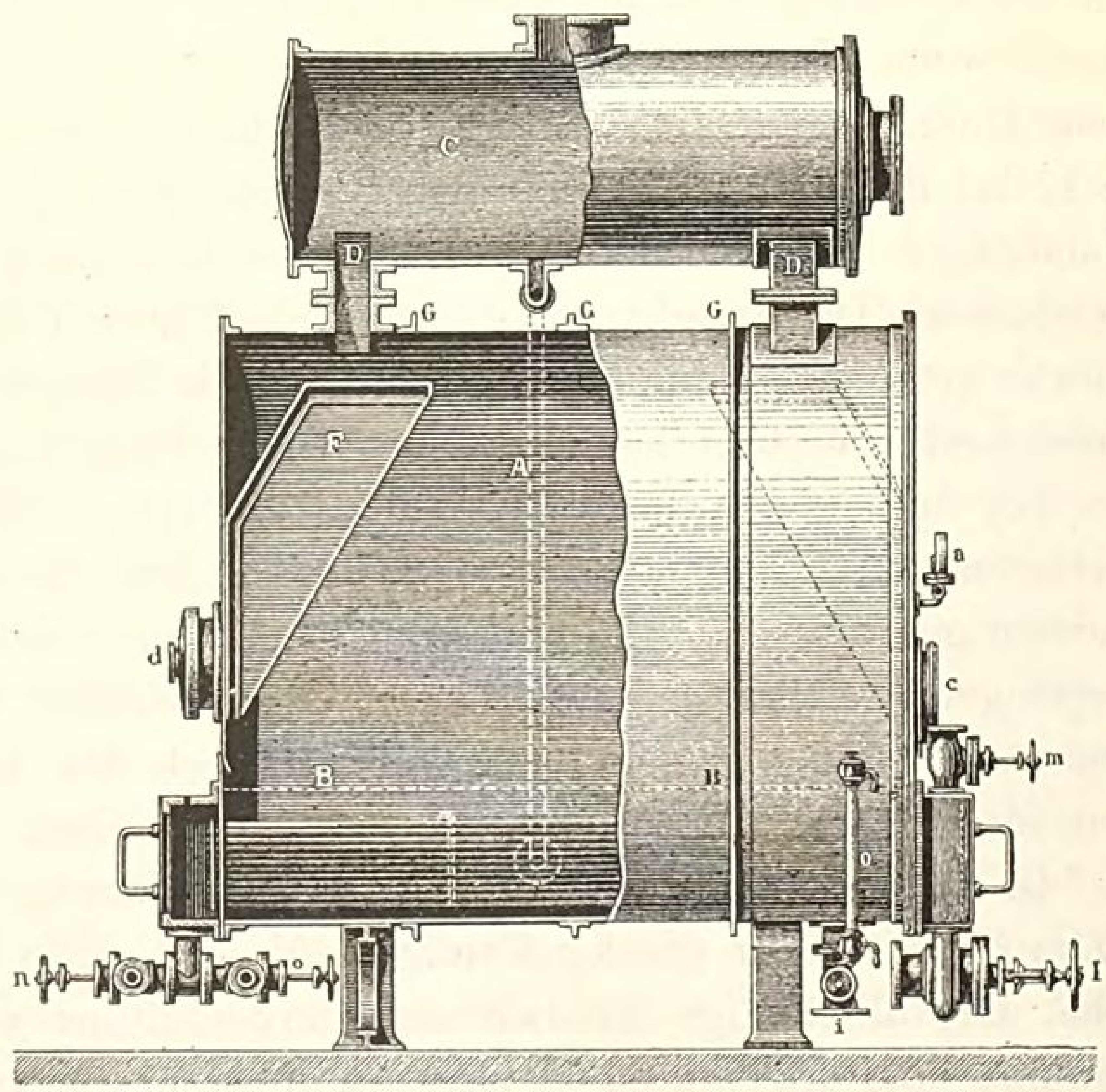
Der Kondensator besteht hier aus einer Verbindung eines Röhrenkondensators (C) mit einem Einspritzkondensator (C_1). Die Dämpfe gehen in ersterem durch eine grosse Anzahl senkrechter Messingröhren, die sich in einem geschlossenen Cylinder befinden, durch welchen Wasser in einer derjenigen der Dämpfe entgegengesetzten Richtung fliesst. Das kalte Wasser tritt unten aus dem Rohre e_1 in durch den Hahn e_2 zu regulierender Menge ein, das erhitzte Wasser fliesst oben durch das Rohr e ab. In dem Einspritzkondensator treffen die unverdichtet gebliebenen Dämpfe mit einer glockenförmigen Wasserhaut o zusammen, durch welche die vollständige Verdichtung herbeigeführt wird. Eine nasse Luftpumpe holt das warme Wasser (und natürlich zugleich die Luft) durch die Röhren x x weg.

Wie die Wasserhaut in dem Einspritzkondensator gebildet wird, ist aus der Abbildung zu ersehen. Das Rohr w^1, welchem kaltes Wasser durch das Rohr w zugeführt wird, ist oben nach aussen und unten umgebogen. Durch dasselbe geht eine unten mit Schraubenwindungen versehene, mittelst des Stellrades v_1 höher oder niedriger zu stellende Metallstange, welche oben eine der Umbiegung des Rohres genau entsprechende Kappe trägt. Der mittlere untere Teil dieser Kappe tritt konisch in das Rohr ein. Man erkennt, dass sich auf diese Weise oben an dem Rohre eine ringförmige Oeffnung bilden lässt, aus welcher das Wasser als Haut glockenförmig hervordringt. Die Weite der Oeffnung und damit die Dicke der Wasserhaut kann durch v_1 reguliert werden;

ein Zeiger und eine Skala gestatten die genaue Einstellung. In der Regel wird indess die Menge des Einspritzwassers durch den an dem Wasserrohre w befindlichen, dem am Vacuum beschäftigten Siedemeister leicht zugänglichen Hahn H reguliert, dessen Stellung durch Skala und Zeiger genau zu erkennen ist.

Die Apparate werden mit hochgespanntem Dampf von etwa 4 Atm. aus Kesseln gespeist. Man kocht unter Luftverdünnung bei 70—85°. Da nun beim Kochen mit hochgespanntem Dampfe, wie *v. Lippmann* gezeigt, Zucker in merklicher Menge (—0,3 %) zersetzt wird, verwendet

Fig. 145.



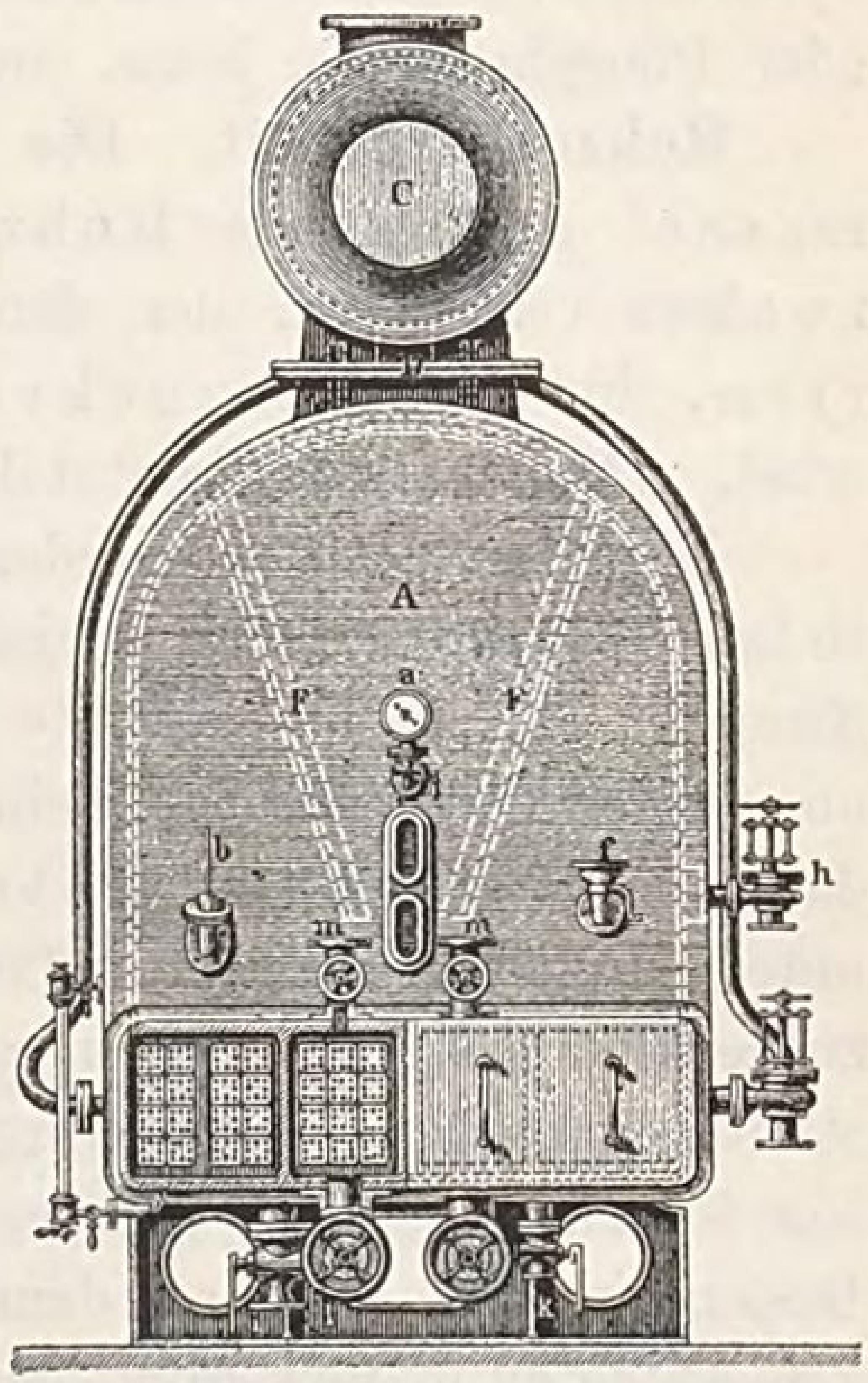
man jetzt Vacuumapparate mit grösseren Heizflächen für Heizdampf geringerer Spannung.

Die Fig. 145 und 146 (*Stammer*, *Zuckerfabrikation*) geben die Abbildung eines solchen und zwar des *Wellner-Jellinek*'schen Verdampfapparates im Längsschnitt und in der Vorderansicht. A ist der Körper des Verdampfapparates, welcher bloss bis zur Linie BB mit Saft gefüllt wird, während der ganze Raum A, welcher das drei- bis vierfache Volumen der kochenden Flüssigkeit darstellt, als Steigraum benutzt wird und der kochenden Flüssigkeit das Uebersteigen erschwert oder es ganz verhindert. Der Saftfänger C, welcher durch die Verbindungsstutzen DD mit dem Kochkörper in Verbindung ist, hat die Aufgabe, die Saftver-

luste ganz zu verhindern. Der Saftstand hat eine Höhe von 500 mm, vom Boden des Apparates ab gemessen. Der Flüssigkeitsspiegel ist ein sehr grosser und in Folge dessen siedet die ganze Saftmenge ausserordentlich ruhig.

Die unten im Kessel liegenden Heizrohre haben einen Durchmesser von ziemlich 20 mm. Sie sind demnach im Durchmesser mehr als die Hälfte kleiner, als die bis jetzt für Verdampfapparate verwendeten Rohre. In Folge dessen kann man eine viel grössere Heizfläche in einem kleineren Saftraume unterbringen. Die Heizrohre sind herausziehbar, je 8 Stück zusammen mittelst einer gusseisernen Platte zusammengehalten und jedes Rohr einzeln mit Kautschuk abgedichtet. Den Röhren ist somit eine freie Ausdehnung gestattet und sie können, weil herausziehbar, leicht gereinigt werden. Um den Dampf vollständig auszunutzen, sind die einzelnen Rohrbündel so angeordnet, dass der Heizdampf den Heizapparat im Zickzack durchstreichen muss, um als kondensiertes Wasser denselben zu verlassen; er tritt bei l oder m ein und verlässt bei n durch das Rückventil den Heizkörper völlig ausgenutzt als Wasser. Für den Fall aber, dass nicht genug Rückdampf vorhanden wäre und die Verwendung von Kesseldampf nötig würde, ist der Heizkörper in zwei Teile geteilt, die unabhängig von einander geheizt werden können. Es ist somit ein Vermischen des Rückdampfs mit Kesseldampf nicht nötig und wird hiedurch eine Rückspannung auf die Dampfmaschine verhindert. Der Steigraum des Verdampfungsapparates ist durch innere und äussere Versteifungen F F F, bezw. G G G so fest konstruiert, dass man, wenn nötig, selbst mit Ueberdruck in demselben kochen kann.

Fig. 146.



Die äussere Ausstattung desselben ist folgende: a das Vacuummeter, eventuell auch Manometer; b Thermometer; c Schaugläser; d Mannloch mit Lichtloch; e Saftstandglas, zugleich Safthalter für die Saftabwage; f Lufthahn; g Safteinzugventil; h Dampfventil; i Saftablasshahn; k Schmutzwasserablasshahn; l Ventil zum Kochen mit Rückdampf; m Ventil zum Kochen mit direktem Dampf; n Ventil für

abgehenden Dampf nach dem Rückdampfsammler, o Ventil für abgehendes Kondenswasser nach dem Rückwassersammler.

(Um der zu verdampfenden Flüssigkeit eine noch grössere Oberfläche zu geben, wurde der *Wellner-Jellinek*'sche Verdampfungsapparat auch als Etagenapparat konstruiert.)

Beim Verkochen treten zuweilen Störungen ein: „Schaumkochen", starkes Schäumen, veranlasst durch ungenügende Scheidung; „Fettkochen", Aufhören des Siedens bei Eintritt grösserer Konzentration, in Folge zu grosser Alkalinität der Säfte oder Gegenwart schleimiger organischer Stoffe. Ersteres wird durch Einlassen von Fett vermittelst des Butterhahns, letzteres durch Neutralisieren mit schwefliger oder Phosphorsäure, bezw. durch Filtration über Kohle, bekämpft.

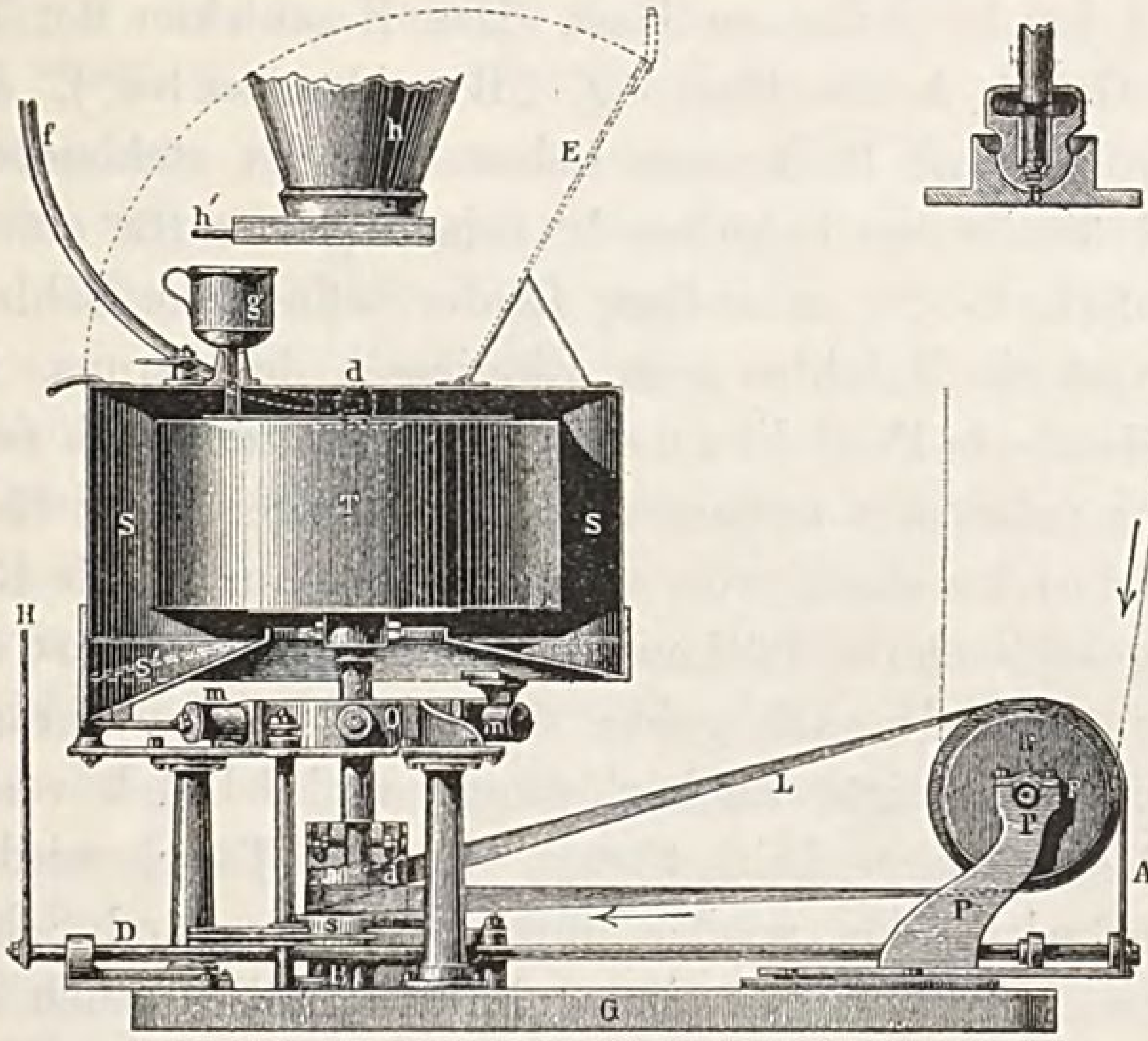
Rohzuckerarbeit. Die durch Verkochen erhaltene „Füllmasse" geht in die Rohzuckerarbeit, d. h. wird auf Rohzucker verarbeitet, der dann in eigenen Fabriken, den Raffinerien, in Konsumzucker (Verbrauchszucker) übergeführt wird. (Manche Fabriken stellen unmittelbar Konsumzucker her.)

Die Dicksäfte werden, wie angegeben, auf Korn verkocht (blank verkocht man meist die aus der Füllmasse abgeschleuderten Sirupe). Die fertig gekochte Füllmasse lässt man in Formen (Kästen) ab, wo die Krystallisation beim Abkühlen beendet wird, und bringt sie dann in Maischapparate (Mischapparate) um die Krystallmasse unter Zusatz von etwas Sirup (von Füllmasse gleicher Güte abgeschleudert) zu zerkleinern und in einen zum Schleudern geeigneten Brei von Krystallen und Sirup überzuführen. (Auch benutzt man in neuerer Zeit sog. Sudmaischen, grosse, offene, mit Rührwerken versehene eiserne Bassins, in welchen die aus dem Vacuum kommende Füllmasse nach Zusatz von Abläufen in Bewegung gesetzt wird, wobei sie rasch krystallisiert.)

Ist die Masse für das Schleudern vorbereitet, so gelangt sie in die Centrifuge (Schleudermaschine). Im Allgemeinen besteht die Schleudermaschine aus einer oben offenen, cylindrischen Trommel, deren Umfang aus durchlochtem und mit Metallsieb überzogenem Metall besteht, und die sich um die vertikale Achse mit grosser Geschwindigkeit dreht. In Folge der so entwickelten Centrifugalkraft wird die in die Trommel eingebrachte halbflüssige Masse an der innern Fläche der Siebtrommel ausgebreitet und der flüssige Teil derselben durch die Oeffnungen hindurch gedrückt, während der feste zurückbleibt. Die bewegliche Trommel ist von einer feststehenden, dem Mantel umgeben, welcher die Flüssigkeit zurückhält und durch eine Röhre ausfliessen lässt.

Eine *Fesca*'sche Zuckerschleuder ist in Fig. 147 (*Stammer, Zuckerfabrikation)* abgebildet. Die Trommel T ist freilaufend und mit Betrieb von unten eingerichtet. Die Trommelspindel t läuft in dem Kugelspurlager B (rechts oben etwas vergrössert abgebildet) und in dem elastisch beweglichen Kopflager (in O). Dies ist durch einen Gummipuffer-Stern (sichtbar m, m) mit der Kopfplatte O des Gestelles verbunden, und es gewährt eben dieser Stern eine Nachgiebigkeit des Lagers in horizontaler Richtung derart, dass es der Trommel für den Fall einer ungleichen Verteilung ihrer Ladung gestattet, sich um ihre — alsdann ausserhalb der

Fig. 147.



geometrischen Achse liegenden — Gleichgewichtsachse zu drehen. In dieser elastischen Nachgiebigkeit unterscheidet sich die *Fesca*'sche Schleuder sehr vorteilhaft von allen andern, indem dadurch ein Schutz vor den gefährlichen Wirkungen ungleicher Belastungen in hohem Masse gewährt wird.

Die Grundplatte G, durch drei Säulen mit der Kopfplatte O verbunden, bildet das feste Gestell der Schleuder. Diese Grundplatte wird an den Ecken unter Zwischenlegung kleiner Gummiplatten auf einen hölzernen Schwellerahmen geschraubt; letzterer aber liegt auf dem Fussboden lose und ohne jede Verbindung mit demselben. Hierdurch wird das Gestell der Maschine vollständig von dem Fussboden isoliert, und dadurch sind die Erschütterungen, welche dasselbe durch die schnelle Drehung der Trommel erhält, so vollständig aufgehoben, dass man diese

Schleudern in jedem Stockwerke aufstellen kann, ohne eine Erschütterung des Gebäudes befürchten zu müssen.

Die Antriebwelle p mit Fest- und Losriemenscheiben r läuft in Lagern p' des Treibwerkgestelles P; dieses ist mit seiner Sohlplatte durch 4 Schlitzlöcher derartig mit der Grundplatte G verschraubt, dass es auf dieser um einige Zoll verschoben werden kann, um hiedurch den halbverschränkten Treibriemen L nachspannen zu können, wenn er sich durch längeren Gebrauch etwas gedehnt hat. Der Riemen L treibt die mit der Axe t verbundene Riemen- und Bremsscheibe s; der Ausrücker A befindet sich an der Hinterseite der Schleuder. S ist der Mantel oder die Sammeltrommel, welche den ausgeschleuderten Sirup auffängt und bei S' abfliessen lässt. Das Beschicken der Trommel geschieht von Gefäss h aus (der sog. „Breikutsche"), das auf einer Hängebahn über eine Reihe von neben einander stehenden Schleudern hinläuft und durch den Schieber h' seinen genau für eine Ladung bemessenen Inhalt in die in vollem Laufe befindliche Schleudertrommel entleert. g ist ein Trichter zum Eingiessen des Sirups, mit welchem das ausgeschleuderte Produkt ausgedeckt werden soll, fd ein Dampfrohr, welches nebst dem aufzuschlagenden Deckel E für die Anwendung der Dampfdecke dient, von welcher weiter unten die Rede sein soll.

Die abgeschleuderte Füllmasse ist das sog. I. Produkt, das als Rohzucker in den Handel geht; der abgelaufene Sirup („Grünsirup"), eine gesättigte Zuckerlösung, wird blank verkocht; diese Füllmasse liefert dann beim Stehen (ca. 14 Tage) wieder Krystalle, das II. Produkt, das wieder durch Maischen und Schleudern vom Sirup getrennt wird. Dieser Sirup liefert endlich nach nochmaligem Verkochen und Stehenlassen (einige Monate lang) ein III. Produkt, und der hievon abgeschleuderte letzte Sirup (Restsirup) ist dann die sog. Melasse.

Die Ausbeute an Rohzucker aus der Füllmasse beträgt nach *Claassen* durchschnittlich ca. 78 kg auf 100 kg Füllmasse und zwar 68—70 kg I. Produkt von 95—96 Polarisation und 8—10 kg II. und III. Produkt von 90—92 Polarisation. Für die verschiedenen Produkte giebt *Claassen* als Jahresdurchschnitt einer Fabrik folgende Zusammensetzungen:

	Füllmasse	I. Produkt	II. Produkt	III. Produkt	Melasse
Zucker	86,20 %	96,40 %	92,20 %	92,40 %	48,20 %
Wasser	6,04 „	1,51 „	2,76 „	2,01 „	22,80 „
Asche	3,61 „	1,04 „	2,85 „	2,94 „	12,10 „
Organ. Nichtzucker	4,15 „	1,05 „	2,19 „	2,65 „	16,90 „
Rendement	—	91,20 „	77,95 „	77,70 „	—

Bezüglich des in der Tabelle angeführten Rendement's sei erwähnt, dass Rohzucker jetzt in Deutschland nach Rendement gehandelt wird, d. h. nach der mutmasslichen Ausbeute an krystallisiertem Zucker bei der Raffination. Früher wurde nach Polarisation, d. h. nach den polarimetrisch festgestellten Prozenten an Zucker gehandelt. Jetzt wird, den praktischen Verhältnissen entsprechend, von den Zuckerprozenten die fünffache Menge der Ascheprozente (und eventuell der vierfache Betrag des vorhandenen Invertzuckers) abgezogen. Wir hätten also für das angeführte I. Produkt das berechnete Rendement 96,40 — 5 . 1,05 = 91,20.

Melasseentzuckerung. Der vom III. Produkt abgeschleuderte Restsirup, die Melasse, enthält im Durchschnitt neben 50 % Zucker (Saccharose) 20 % Wasser und 30 % Nichtzucker; letzterer besteht zu $^2/_3$ aus organischen, zu $^1/_3$ aus anorganischen Stoffen (mit viel Kalisalzen, darunter Salpeter). Diese fremden Stoffe verhindern die Krystallisation des vorhandenen Zuckers (vgl. pag. 679), so dass die Aufarbeitung der Melasse nach anderen Methoden erfolgen muss. Früher führte man meist den Zucker durch Gährung in Alkohol über; später ging man, begünstigt durch den Modus der Rübensteuer (s. pag. 682), dazu über, die Melasse zu entzuckern: der aus der Melasse gewonnene Zucker war damals steuerfrei. Seit der Einführung des neuen Besteuerungsmodus, wo das Fabrikat und nicht die Rübe versteuert wird, ist dies nicht mehr der Fall und die Entzuckerung ist wieder weniger rentabel geworden.

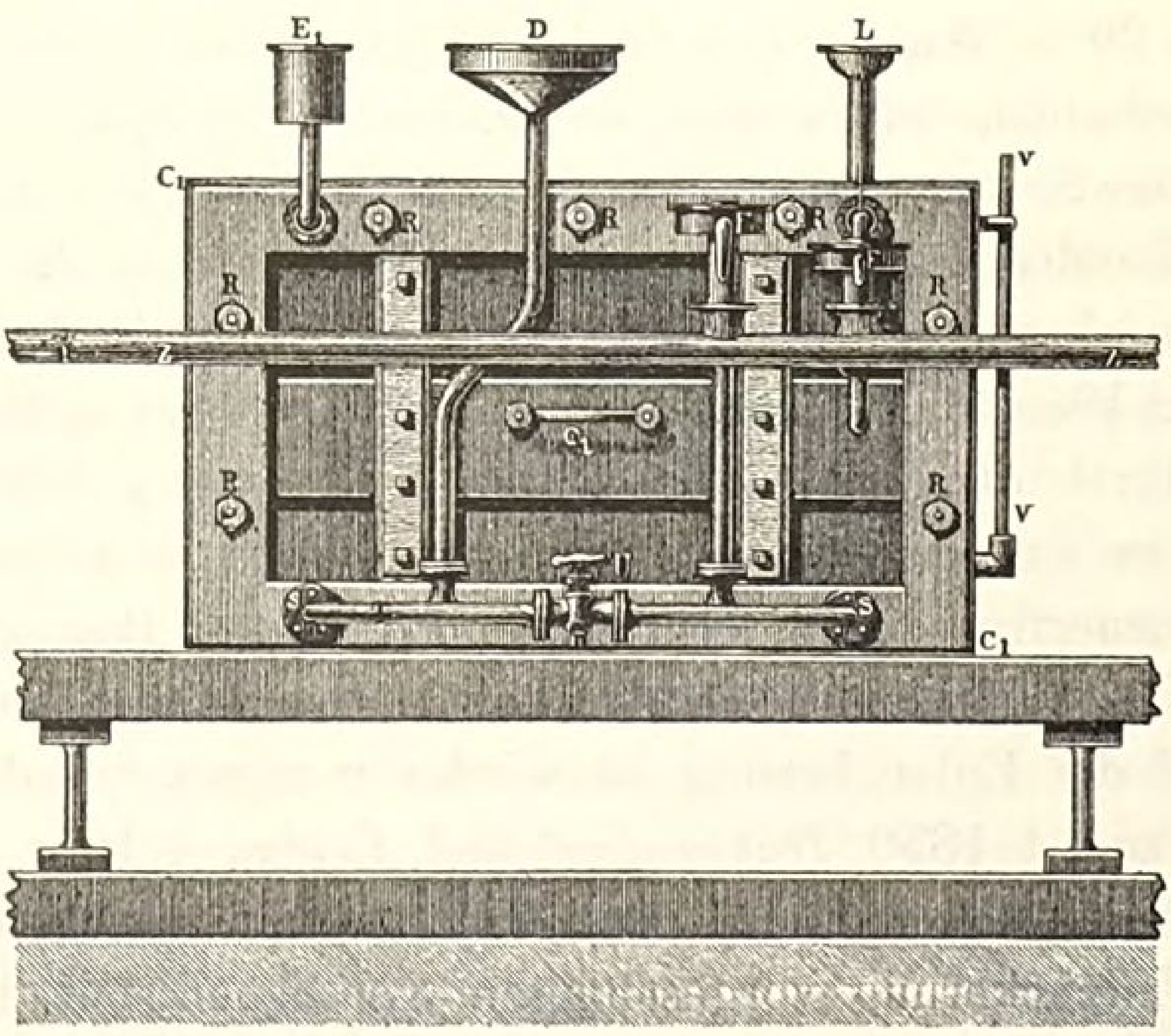
Seit es zuerst 1850 *Dubrunfant* und *Leplay* gelang, krystallisierbaren Zucker aus der Melasse zu gewinnen, sind eine Reihe von Methoden der Entzuckerung vorgeschlagen, von denen sich aber nur einige bewährt haben. Es wird jetzt entweder durch Osmose ein Teil des die Krystallisation verhindernden Nichtzuckers aus der Melasse entfernt (Osmoseverfahren), oder es wird der Zucker in unlösliche Saccharate des Kalks oder Strontians übergeführt (Kalk- und Strontianverfahren). Bezüglich der Verbreitung dieser jetzt einzeln zu besprechenden Verfahren sei Folgendes angeführt: In Deutschland entzuckerten im Jahre 91—92 101 von 403 Rübenzuckerfabriken Melasse (1882—83 192 von 358). Im Jahre 93—94 wurden in den Rübenzuckerfabriken verarbeitet auf Zucker 816 625 DCtr. Zuckerabläufe und zwar mittelst

der Osmose	181 470
„ Elution und Fällung	270 651
„ Substitution	4 239
„ Ausscheidung	263 075
des Strontianverfahrens	97,190;

in den Zuckerraffinerien 42812 DCtr. mittelst des Strontianverfahrens und in besonderen 6 Melasseentzuckerungsanstalten 1314254 DCtr., davon 1292979 DCtr. mittelst des Strontianverfahrens und 21275 DCtr. nach anderen Verfahren. Es geht die Melasseentzuckerung mehr und mehr an die speziellen Entzuckerungsanstalten über. — Die Verarbeitung der Melasse auf Spiritus dürfte in Folge der Steuerverhältnisse wieder zunehmen.

I. **Osmoseverfahren.** Beim Osmoseverfahren, das von *Dubrunfant* (1863) entdeckt wurde, wird ein Teil der in der Melasse enthaltenen Salze durch Diffusion entfernt und so ermöglicht, dass dann

Fig. 148.

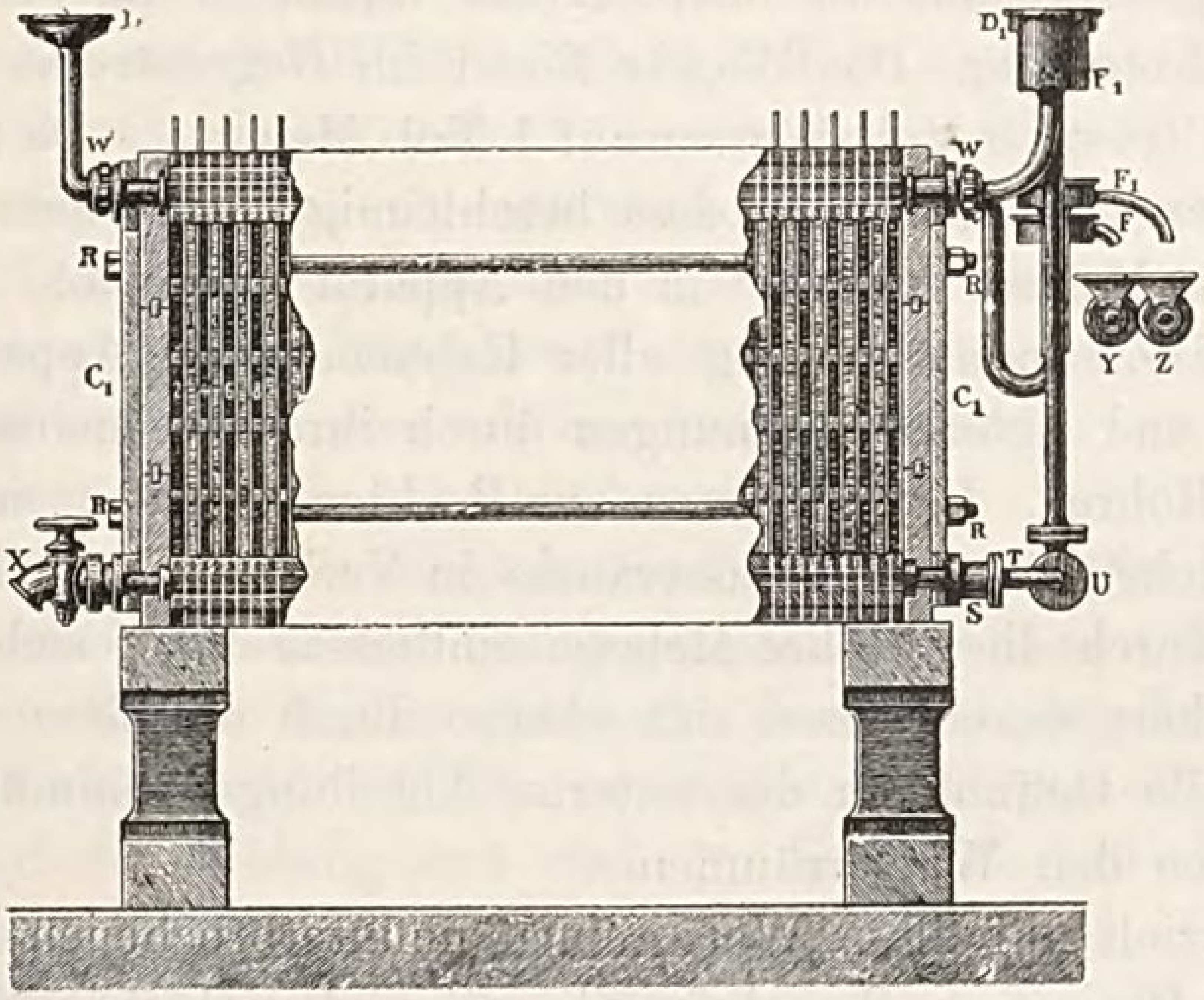


die durch diese „Osmose" gereinigte Melasse wieder Krystallisationen von Zucker liefert. Bei Dialyse von Melasse gegen Wasser diffundieren durch die trennende Membran zunächst anorganische, dann organische Salze, und zwar rascher als der Zucker; setzt man die Dialyse länger fort, so diffundiert dann hauptsächlich Zucker, während die colloidalen Nichtzuckerstoffe zunächst in der Melasse bleiben. Man unterbricht im geeigneten Momente, wenn etwa 60—70 % der am leichtesten diffundierenden Salze (Alkalichloride) in das Wasser übergegangen sind; das Osmosewasser soll dagegen nicht mehr als 1 % Zucker enthalten. Diese osmosierte Melasse von höherem Reinheitsquotient wird dann verkocht und durch Krystallisation Zucker gewonnen; die hievon abgeschleuderte Melasse wird wieder osmosiert und die osmosierte Melasse auf Zucker verkocht, was eventuell noch ein drittes Mal wiederholt wird. Auf 100 kg

Melasse erhält man so etwa 20—25 kg Zucker (Nachprodukt) und es bleiben etwa 30 kg Restmelasse, die zwar etwa den gleichen Zuckergehalt besitzt, wie die ursprüngliche Melasse, aber wegen Anhäufung schwer diffundierbarer Nichtzuckerstoffe nicht weiter auf Zucker verarbeitet werden kann. Diese Restmelasse geht an die Melassebrennereien; das Osmosewasser (mit 3—5 % Salzen) ist höchstens zur Berieselung zu gebrauchen. (In Frankreich wird, da diese Wässer viel Salpeter enthalten, zuweilen dieser durch Eindampfen gewonnen.)

Der Osmoseapparat (Fig. 148, 149; *Stammer, Zuckerfabrikation*) besteht aus einer grossen Anzahl viereckiger, durch Pergamentpapier von einander geschiedener Gefässe. Die eine Hälfte enthält die

Fig. 149.



Melasse, die andere Hälfte das Wasser. Jedes Gefäss wird durch einen dicken Holzrahmen (von 1 m Breite, 66 cm Höhe und 15—20 mm Dicke) gebildet. Vier Querhölzer teilen den innern Raum dieses Rahmens in fünf Unterabteilungen, welche mit einander durch Löcher in Verbindung stehen; zu beiden Seiten des Rahmens befindet sich ein mit dünnen Bindfäden befestigtes Blatt Pergamentpapier.

Tritt Melasse ein, so steigt sie in den 5 Abteilungen des Rahmens im Zickzack empor und kann oben abfliessen. Ein zweiter Rahmen neben dem ersteren wird von Wasser durchströmt, so dass dieses von der Melasse nur durch ein Blatt Pergamentpapier getrennt ist. So entsteht ein osmotisches Element, deren zur Herstellung einer grösseren Oberfläche 25 mit einander vereinigt sind, so dass eigentlich 50 Gefässe neben einander liegen, welche abwechselnd Melasse und Wasser ent-

halten und gleichzeitig in Thätigkeit sind. (Dieses System nennt *Dubrunfant* „Osmogen“.)

Bedingung guter Arbeit ist, dass alle Melasse- und alle Wasserräume gleichzeitig gefüllt und geleert werden können, als ob sie nur ein Gefäss wären. Zu diesem Ende hat jeder Rahmen zwei Oeffnungen oben und zwei unten. In den Melasseräumen steht die untere Oeffnung, z. B. die an der rechten Seite, mittelst einer kleinen durch die Dicke des Rahmens gehenden Bohrung mit der ersten Abteilung des Rahmens in Verbindung, während die obere linke Oeffnung ebenso die Verbindung mit der letzten Abteilung des Rahmens bewirkt; die beiden übrigen Oeffnungen sind vom innern Raume des Rahmens ganz getrennt. Bei den Wasserrahmen ist es ähnlich, nur ist hier die untere linke Oeffnung durchgebohrt und die obere rechte vermittelt die Verbindung mit der letzten Abteilung. Das Wasser fliesst im Gegenstrome an der Melasse vorbei (etwa 5 Vol. Wasser auf 1 Vol. Melasse). Da Temperaturerhöhung den dialytischen Prozess beschleunigt, lässt man das Wasser mit 90°, die Melasse mit 80° in den Apparat eintreten.

Bei der Zusammenstellung aller Rahmen eines Apparates bilden die oberen und unteren Oeffnungen durch ihre Nebeneinanderstellung horizontale Röhren. In der unteren zur Rechten befinden sich alle Oeffnungen, welche mit dem Melasseraume in Verbindung stehen, so dass, wenn man durch diese Röhre Melasse einfliessen lässt, sich alle Räume zugleich füllen; sie entleeren sich ebenso durch die obere linke Röhre, in welche alle Oeffnungen der unteren Abteilungen einmünden. Dasselbe gilt von den Wasserräumen.

Man erzielt auf diese Weise einen ununterbrochenen Ausfluss von Melasse und Wasser aus dem Apparat, während im Innern beide Flüssigkeiten stets durch Pergamentpapier getrennt sind.

In den Fig. bedeuten: C_1 C_1 Kopfstücke der Apparate, aus Eichenholz mit dichten Verbindungen von Nut und Feder; ringsum läuft ein Rahmen von Eisen zum festen Zusammenhalten. R R Bolzen zur Verbindung aller Rahmen. 1, 3, 5, 7 . . . Melasseräume. 2, 4, 6, 8 . . . Wasserräume, mit den vorhergehenden abwechselnd. S S eiserne Ansätze, mit Schrauben zur Aufnahme der Ansätze. T Kupferrohr, welches die beiden Rahmenreihen verbindet. U Verbindungsrohr für beide Reihen, während der Arbeit geschlossen. V Standröhren aus Glas. D_1 Speisetrichter für den Sirup. E_1 Speisetrichter für das Wasser. F F_1 Probierröhrchen für den Ablauf von Sirup und Wasser. L Luftröhre für die Wasserräume. X Ausleerhahn für die Verbindungskanäle. Y Z Ablauf-

röhren für den osmosierten Sirup und das Ablaufwasser, entsprechend den Proberöhren $F F_1$.

Da die Melassekammern allmählich verschleimen, benutzt man „Osmosewendeapparate“, die um 180° gedreht werden können, wodurch der Flüssigkeitsstrom in umgekehrter Richtung und das Wasser durch die Melassekammern geleitet werden kann.

II. **Kalkverfahren.** Statt durch Osmose einen Teil der Salze zu entfernen und so erneuerte Krystallisation von Zucker zu ermöglichen, kann man auch den Zucker in Form unlöslicher Saccharate fällen.

Während zuerst *Dubrunfant* und *Leplay* (1850) den Zucker in Form von Barytsaccharaten schieden, ging man später, da dies Verfahren sich als unpraktisch erwies, zur Scheidung von Kalksaccharaten über. Kalk bildet mit Zucker in Wasser lösliches Monocalciumsaccharat ($C^{12}H^{22}O^{11} . 2CaO$) und Dicalciumsaccharat ($C^{12}H^{22}O^{11} . 2CaO$), dann (in der Kälte nur bei grossem Kalküberschuss, leicht in der Siedehitze) ein unlösliches Tricalciumsaccharat ($C^{12}H^{22}O^{11} . 3CaO . 3H^2O$), das aber schon durch Waschen mit Wasser in der Kälte unter Abspaltung von Zucker zersetzt wird. Diese Saccharate hat man in verschiedener Weise zur Gewinnung von Zucker, mit und ohne Anwendung von Alkohol, benutzt.

Bei dem von *Scheibler* zuerst in die Praxis eingeführten Elutionsverfahren werden aus dem zuerst gebildeten „Melassekalk“ (Tricalciumsaccharat) die Nichtzuckerstoffe durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol entfernt. Die verschiedenen Abarten des Verfahrens sind nach Art der Bildung und nach der Beschaffenheit des Melassekalkes von einander etwas abweichend.

Beim *Scheibler-Seyferth*'schen Verfahren bringt man die Melasse mit fein gepulvertem, frisch gebranntem Kalk zusammen (3—4 Mol. CaO auf 1 Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$). Der Kalk löscht sich im Wasser der Melasse und durch die hiebei freiwerdende Wärme (Löschwärme) wird der Melassekalk getrocknet, bezw. durch die entweichenden Wasserdämpfe in eine poröse, bimsteinartige Masse verwandelt. Die Masse wird nun in Stücke zerbrochen und mit Alkohol von ca. 35 Vol. % gelaugt. Durch diese Laugung (Elution) gehen anorganische und organische Nichtzuckerstoffe in Lösung, während das Calciumsaccharat ungelöst zurückbleibt. Der ausgelaugte Melassekalk wird mittelst Dampf vom anhängenden Alkohol befreit und durch Maischen in Zuckerkalkmilch verwandelt, die an Stelle von Kalkmilch beim Scheiden neuen Rübensaftes verwendet wird. Von den Elutionslaugen wird der

Alkohol abgetrieben; die dann bleibende, viel Kali und Salze desselben, organische Stoffe etc. enthaltende Lauge wird den Feldern zugeführt.

Beim *Eisfeldt*'schen Verfahren wird der Kalk in möglichst wenig Wasser zu Hydrat gelöscht und gleichzeitig Melasse zugefügt; die so erhaltene dünnflüssige Masse wird allmählich plastisch; dann wird sie in dünne Spähne zerschnitten und mit Alkohol gelaugt. Beim *Manoury*-schen Verfahren wird zu Staub gelöschter Kalk mit Melasse gemischt und der so erhaltene kleinkörnige Melassekalk von beigemengtem Kalkstaub durch Sieben befreit und dann direkt gelaugt. Beim *Weinrich*-schen Verfahren wird pulverförmiges Kalkhydrat mit Melasse von 100° C. gemischt; beim Erkalten entsteht eine trockne Masse, die zerkleinert und mit 70grädigem Weingeist verrührt wird, wodurch sie sandige, für die Auslaugung günstige Beschaffenheit annimmt.

Von diesen Verfahren unterscheidet sich zunächst das ebenfalls Alkohol zur Laugung verwendende, von *Drevermann* angegebene, von *Gundermann* und *Soestmann* verbesserte Fällungsverfahren. Die Melasse wird in alkoholischer Lösung mit Chlorcalcium und etwas Kalk versetzt und nun in das Gemisch Kohlensäure geleitet. Durch das Chlorcalcium werden die Natron- und Kalisalze in die schwerlöslichen oder unlöslichen Kalksalze übergeführt, ausserdem werden durch Kalk viele Nichtzuckerstoffe entfernt. Vom entstandenen Schlamm wird abfiltriert und aus der gereinigten alkoholischen Melasselösung der Zucker durch alkoholische Kalkmilch gefällt. Der feinkörnige Zuckerkalk wird mit Weingeist gewaschen und als Zuckerkalkmilch in den Betrieb wieder eingeführt.

Gänzlich verschieden von obigen sind die ohne Alkohol arbeitenden Verfahren von *Steffens*, das Substitutions- und das Ausscheidungsverfahren, die auf Bildung und Abscheidung unlöslichen Tricalciumsaccharats beruhen.

Beim Substitutionsverfahren verdünnt man die Melasse auf 7 % Zuckergehalt, versetzt in der Kälte mit Kalk und erhitzt auf 100°. Das erst entstandene Monocalciumsaccharat zerfällt hiebei in Tricalciumsaccharat und Zucker nach

$$3C^{12}H^{22}O^{11} . CaO = C^{12}H^{22}O^{11} . 3CaO + 2C^{12}H^{22}O^{11}$$

und es wird $^1/_3$ des Zuckers als Tricalciumsaccharat gefällt. Dieses wird durch Filtration von der Lauge befreit und der Mutterlauge nach Abkühlung so viel Melasse zugesetzt („substituiert"), dass der Zuckergehalt wieder 7 % beträgt. Dann giebt man Kalk zu, erwärmt wieder u. s. f., bis sich schliesslich in der Lauge die Nichtzuckerstoffe zu sehr anhäufen.

Beim Ausscheidungsverfahren versetzt man die auf 7% Zucker

verdünnte Melasse in sog. Kühlmaischern mit staubfreiem Aetzkalk (etwa 8 Mol.); die Temperatur darf hiebei nicht über 15° hinaufgehen. Es fällt hiebei Tricalciumsaccharat aus, das in Filterpressen gewaschen und in die Scheidung der Rübenzuckerfabrik eingeführt wird. Der in grosser Menge überschüssige Kalk ermöglicht das sonst nicht anwendbare Waschen mit kaltem Wasser, da so das Saccharat nicht zersetzt wird. — Das Saccharat kann auch direkt auf Zucker verarbeitet werden; es wird durch Wasser von 60° in lösliches Monocalciumsaccharat und Kalkhydrat zerlegt; die Saccharatlösung wird dann durch Kohlensäure zerlegt: es fällt Calciumcarbonat aus und der Zucker bleibt in Lösung. Dies Verfahren ist eines der besten und billigsten; 100 kg Melasse liefert durchschnittlich 40 kg Zucker.

III. **Strontianverfahren.** Das vollkommenste Verfahren ist das meist in den speziellen Melasseentzuckerungsanstalten angewandte *Scheibler*-sche Strontianverfahren, das aus der Melasse Konsumzucker zu gewinnen gestattet.

Das ältere *Scheibler*'sche Verfahren versetzt die verdünnte Melasse mit einer heissen Lösung von Strontianhydrat ($SrO^2H^2 . 8H^2O$; 3—3½ Mol. auf 1 Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$) und kocht, wodurch der Zucker als Bistrontiumsaccharat gefällt wird. Dieser Niederschlag wird abgepresst und mit heisser Strontianlösung gewaschen. Das gewaschene Saccharat wird in eisernen Kästen mit kaltem Wasser übergossen und zerfällt dabei in krystallinisches Strontianhydrat und gelösten Zucker. Aus der Zuckerlösung wird durch Kohlensäure der Rest des Strontians gefällt; die saturierte Lösung wird direkt auf Füllmasse verarbeitet.

Beim neueren Verfahren wird die Melasse mit heissgesättigter Strontianlösung versetzt (1 Mol. SrO^2H^2 auf 1 Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$). Die Mischung wird dann auf einem Berieselungskühler (s. sp.) gekühlt und fliesst in einen Behälter, wo sie mit etwas krystallisiertem Monostrontiumsaccharat versetzt wird. Hier scheidet sich nun der Zucker als krystallisiertes Monostrontiumsaccharat aus, das durch Pressen oder Abnutschen von der Mutterlauge getrennt und dann (nach dem Maischen in Wasser) durch Kohlensäure zerlegt und auf Konsumzucker verarbeitet wird. — Man erhält so 75—80 % des Zuckers als Monostrontiumsaccharat; der Rest ist in den Ablaugen der Pressen oder Nutschen enthalten. Man setzt diesen nun noch Strontianhydrat zu und kocht, wodurch der Rest des Zuckers als Bistrontiumsaccharat gefällt wird. — Das bei diesen Fällungen mit Kohlensäure und auch aus den Endlaugen erhaltene Strontiumcarbonat wird wieder durch Brennen in Aetz-

strontian übergeführt (vgl. pag. 322). Das Strontianverfahren liefert etwa 42—44 kg Zucker auf 100 kg Melasse.

Konsumzuckerarbeit. Wir haben oben gesehen, in welcher Weise die Füllmasse auf Rohzucker verarbeitet wird; dieser Rohzucker enthält stets noch etwas Sirup, der ihm gelbe Farbe und schlechten Geruch und Geschmack erteilt, d. h. ihn für den Konsum ungeeignet macht. Um ihn in reinen, wohlschmeckenden Konsumzucker („Raffinade") überzuführen, muss er eigens gereinigt werden, wenn man nicht vorzieht, direkt ein ganz reines I. Produkt herzustellen und dies vom anhaftenden Sirup zu befreien.

Zu letzterem Zwecke, zur direkten Gewinnung von Konsumzucker aus der Füllmasse, geht man in der Weise vor, dass man dem zu verarbeitenden Saft vor der zweiten Filtration Zucker (II. und III. Produkte) als sog. „Einwurf" zusetzt und dadurch den Reinheitsquotienten erhöht.

Zur Raffination, die gewöhnlich in eigenen Betrieben erfolgt, maischt man den Rohzucker mit entsprechend reinem Sirup und zentrifugiert (häufig in der Wärme), dann deckt man (verdrängt den anhaftenden Sirup) mit besserem Sirup oder auch Wasser. Der gedeckte Zucker wird dann gelöst und die Lösung mit etwas Kalkmilch geklärt. Die Säfte gehen zuerst durch Zeugfilter oder Schlammpressen, um suspendierte Teile zu entfernen, dann erst folgt die Reinigung mit Knochenkohle.

Die Knochenkohle (deren Wirkungsweise und Darstellung pag. 569 ff. besprochen ist) wird in erbsen- bis nussgrossen Stücken in weite, hohe, eiserne Cylinder gegeben, von denen mehrere zur Batterie vereinigt sind. Sie werden durch Dampf vorgewärmt, dann der erwärmte Saft zur Filtration durch die Batterie geschickt. Die einzelnen Cylinder können, wenn sie nicht mehr wirken, ausgeschaltet und neu beschickt werden; die Knochenkohle wird (vgl. pag. 581) wiederbelebt.

Der filtrierte Saft, das „Klärsel", wird im Vacuum auf Korn verkocht, wobei man, je nach dem zu erzielenden Produkt, die Bildung kleiner oder grosser Krystalle begünstigt.

Hergestellt werden 3 Hauptformen von Konsumzucker: Krystallzucker, Melis und Farin. Krystallzucker besteht aus losen, gut ausgebildeten kleinen Krystallen; Melis (Hut-, Brot-, Platten-, Würfelzucker und Pilé) bildet ein Haufwerk zusammengebackener, verwachsener Kryställchen; Farin ist feingemahlener Zucker, mehr oder weniger weiss.

Zur Herstellung von Krystallzucker wird sehr reiner Saft

langsam, bei steter Druckminderung und möglichst niederer Temperatur verkocht; die Füllmasse wird dann mit Sirup gemaischt, centrifugiert, gedeckt und getrocknet.

Zur Erzielung von Melis wird auch bei niederer Temperatur verkocht, jedoch so, dass sich möglichst kleine Krystalle bilden. Vor Schluss des Kochens wird zur Beseitigung des gelblichen Stiches etwas Ultramarin (in Sirup) zugegeben. Die Füllmasse gelangt aus dem Vacuum in Anwärmepfannen, in denen sie durch Dampf erwärmt wird, um die kleinsten Kryställchen wieder (unter Zurücklassung der grösseren) zu lösen; dann wird sie in Hutformen aus lackiertem Blech gefüllt, deren Oeffnung (an der Spitze) verschlossen ist. Die gefüllten Formen erkalten in der Füllstube (bei 35—40°) langsam, wobei zur Verhinderung des Entstehens von Hohlräumen im Innern der krystallisierenden Masse zuweilen durchgerührt wird. Nach 12—24 Stunden ist die Masse fest geworden und gelangt nun auf den Zuckerboden. Hier lässt man, nach Oeffnen des Verschlusses an der Spitze, den zwischen den Krystallen sitzenden „grünen Sirup“ abfliessen und deckt dann mit Zuckerlösung, d. h. verdrängt den Rest des Sirups durch immer reinere Zuckerlösungen. Besitzt schliesslich die ablaufende „Deckkläre“ die gleiche Reinheit, wie die aufgegossene, so beendet man das Decken und entfernt den Rest der Deckkläre durch Abnutschen. Es werden hiezu die Formen mit der Spitze nach unten luftdicht auf eiserne, mit der Luftpumpe verbundene Röhren gesetzt und die Kläre abgesaugt. Nun werden die Brote aus der Form gestürzt und die feuchten Spitzen derselben abgedreht. Schliesslich werden die Brote getrocknet.

Statt des Ablaufenlassens und Deckens hat man auch bei den Broten das Centrifugieren zur Entfernung des Sirups und der Deckklären eingeführt. Die Brode sind in der Trommel mit der Spitze nach aussen angeordnet; von der Mitte der Trommel aus werden die Deckklären durch die Brote geschickt.

Bei Herstellung von Platten- und Würfelzucker wird die Füllmasse in passende viereckige Formen gefüllt, die durch Scheidewände in Abteilungen von der Breite der einzelnen Platten geteilt sind. Nach dem Krystallisieren werden die gefüllten Formen in Centrifugen gesetzt, ausgeschleudert und gedeckt. Die Platten werden nach dem Trocknen direkt in den Handel gebracht oder in Streifen zersägt und durch eine Knipsmaschine in Würfel zerbrochen.

Zur Herstellung von Pilé, Zucker in unregelmässigen Bruchstücken, wird grobkörnige Füllmasse aufgemaischt und der grüne Sirup abgeschleudert. Dann wird in der Centrifuge zunächst mit Deckklärsel

und hierauf mit trocknem Dampf gedeckt. Ist der ablaufende Sirup blank und fast wasserhell, so stellt man die Dampfdecke ab, lässt jedoch die Centrifuge zur Abkühlung des heissen Zuckers im Gange. Das Produkt wird in Brocken herausgenommen und in kleinere Stücke zerbrochen.

Auf Farin werden Ausschussbrote, Abfälle und Pilé verarbeitet.

Während bei diesen älteren Verfahren der Rohzucker behufs Raffination gelöst wird, kann man nach *Steffen* und *Racymäckers* weissen Zucker aus Rohzucker auch gewinnen dadurch, dass man den Rohzucker systematisch mit Zuckerlösungen von steigender Reinheit, schliesslich mit völlig reiner Zuckerlösung auswäscht. Die hiezu verwendete Nutschbatterie besteht aus mehreren Gruppen von Zuckerbrotformen, welche gruppenweise durch gemeinsame Zu- und Ableitungsrohre für Decksirup in der Weise verbunden sind, dass letzterer den Zucker in den Gruppen nacheinander durchdringt und so systematisch von der anhaftenden Melasse befreit. Da die Leitungsrohre von der letzten zur ersten Gruppe zurückkehren, so findet ein vollständiger Kreisprozess (wie bei einer Diffusionsbatterie für Zuckerrübenschnitzel) statt. — Dieses Raffinierverfahren ist besonders für die Herstellung von Krystallzucker geeignet.

Rohrzucker. Der eigentliche Rohrzucker, aus dem Safte des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum) hergestellt, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, fand aber früher in Europa nur als Medizin in geringen Mengen Anwendung. Diese wurden aus Indien und Arabien eingeführt, wo das Zuckerrohr schon frühe angebaut wurde. Später führte Venedig den Zucker nach Europa ein und ein Venetianer soll zuerst raffinierten Zucker im Grossen hergestellt haben. Zur Zeit der Kreuzzüge wurde das Zuckerrohr nach Aegypten, Cypern, Candia, Griechenland und Sicilien verpflanzt; von da kam es nach Madeira und den kanarischen Inseln, dann im Anfange des 16. Jahrhunderts nach den westindischen Inseln. Hier nahm nach Einführung der Sklavenarbeit der Anbau so zu, dass der westindische Zucker den ostindischen und europäischen verdrängte. Dieser „Kolonialzucker" deckte bis zu Anfang dieses Jahrhunderts ausschliesslich den Konsum, bis ihm dann, wie erwähnt, der „Rübenzucker" Konkurrenz machte. Bezüglich der jetzigen Verbreitung der Rohrzucker- oder Kolonialzuckererzeugung sei angeführt, dass (nach Schätzungen von *Willett* und *Gray*) die Weltproduktion des Jahres 1894—95 insgesamt 3 396 743 t betrug und zwar:

Europa:	
Spanien	20000 t
Amerika:	
Vereinigte Staaten	275000 t
Cuba	1000000 -
Portorico	55000 -
Britisch Westindien	142500 -
Französich „	78043 -
Dänisch „	7000 -
Haiti, San Domingo	38000 -
Kleinere Antillen	8000 -
Mexiko	2000 -
Centralamerika	1200 -
Britisch Guayana	100000 -
Holländisch „	6000 -
Peru	68000 -
Argentinien	75000 -
Brasilien	275000 -
Amerika	2130743 t

Asien:	
Britisch Indien (Export)	50000 t
Siam	7000 -
Java	430000 -
Philippinen	200000 -
Cochinchina	30000 -
Asien	717000 t
Australien:	
Queensland	100000 t
Neusüdwales	35000 -
Hawaii	150000 -
Fidschiinseln	10000 -
Australien	295000 t
Afrika:	
Aegypten	97000 t
Mauritius (u. brit. Besitz.)	100000 -
Réunion (u. franz. „)	37000 -
Afrika	234000 t

(Zum Vergleich sei bezüglich der erzeugten Rübenzuckermengen nachgetragen, dass für 1894—95 die Weltproduktion auf 4730000 t geschätzt wird, und zwar treffen auf

Deutschland	1825000 t
Oesterreich	1050000 -
Frankreich	800000 -
Russland	590000 -
Belgien	240000 -
Holland	85000 -
Andere Länder	140000 -.)

Das Zuckerrohr (Saccharum officinarum) ist eine aus Indien und China stammende Graminee, die nur in heissen Ländern gedeiht und in den oben angeführten Gebieten in verschiedenen Varietäten gebaut wird, von denen als die besten das Rohr von Otaheiti, Batavia, das gestreifte violette und das violette von Java zu erwähnen sind. Es erfordert milden, reichen Boden und kräftige Düngung; Gehalt des Bodens an Kochsalz ist auch hier (vgl. pag. 679) schädlich. Es wird meist durch Stecklinge, seltener durch Samen vermehrt; erreicht 2—6 m Höhe und 4—6 cm Dicke. Wichtig für die Zuckergewinnung ist völlige Reife; es enthält dann der Saft nur wenig Nichtzuckerstoffe. Unreifes Rohr enthält einerseits viel weniger Zucker, andrerseits beträchtlich grössere Mengen an Nichtzucker, der die Gewinnung des Zuckers erschwert. Der Zuckergehalt der Knoten des Rohrs ist kaum halb so gross, als der der Internodien.

Die reifen Stengel werden mit dem Beile nahe am Boden abgehauen, Blütenstiel und Blätter beseitigt. Die obersten Knoten werden abgeschnitten und dienen zu Stecklingen, Brennmaterial und Viehfutter. Beschädigte Rohre müssen, als leicht in Fäulnis übergehend, beseitigt werden; der Saft solcher Rohre dient neben der Melasse zur Spiritus- und Rumfabrikation. Das Rohr enthält 90 % Saft, dessen Zuckergehalt 12—22 %, im Mittel 18 % beträgt. Die Ausbeute an Zucker ist aber viel geringer: beim Auspressen bleibt etwa 1/3 des Saftes im ausgepressten Rohr (der „Bagasse“) zurück; bei Verarbeitung des Saftes gehen weitere 5—6 % Zucker verloren (2 1/2 % bei der Läuterung und 3 bis 3 1/2 % in der Melasse); gewonnen werden als Zucker 6—7 %. Die an und für sich leichte Verarbeitung auf Zucker wird durch den Mangel an Brennmaterial, Transportgelegenheiten und technischen Hilfsmitteln bedeutend erschwert; Verbesserungen in der Fabrikation werden deshalb nur zögernd eingeführt und hat unsere Rübe die Konkurrenz des Rohres wohl nicht mehr zu befürchten, tritt vielmehr mit diesem selbst im eigenen Gebiete in Wettbewerb.

Die Zuckergewinnung aus Rohr wird vielfach noch jetzt in ganz primitiver Weise in den sog. Rohrmühlen betrieben. Die Saftgewinnung erfolgt hier durch Zerquetschen und Auspressen des Rohres zwischen Walzen, wobei, wie erwähnt, nur etwa 2/3 des Zuckers im Safte erhalten werden. (Das Rohr muss sofort nach dem Abhauen verwendet werden, da sonst Inversion des Zuckers und Gährung eintritt. Das ausgepresste Rohr, die Bagasse, dient als Feuermaterial für die Kochkessel, seine Asche als Düngemittel.) Der Saft läuft in einen Sammelbehälter, wo er eine Stunde lang zum Klären (Absetzen von Sand, Rohrteilen etc.) stehen bleibt; auch hier kann schon Gährung eintreten. Die Scheidung und Verdampfung geht in Kesseln vor sich, die durch ein gemeinsames Feuer, in einer Reihe stehend, geheizt werden. Der letzte, am entferntesten vom Feuer stehende Kessel entspricht unserer Scheidepfanne. Hier wird der Saft mit etwas Kalkmilch (auf 100 l Saft 0,2—0,3 kg Kalk) versetzt; der beim Kochen sich oben absetzende Schaum (Schlamm) wird mit einem Schaumlöffel entfernt. Der Saft wird in den zweiten Kessel übergeschöpft; hier bildet sich beim Verdampfen wieder Schaum, der in den ersten, inzwischen frisch gefüllten Kessel zurückgeschöpft wird. Nach dem Klarwerden kommt der Saft in den dritten Kessel; in diesem wird eventuell noch etwas Kalk zugesetzt und so lange abgeschäumt, bis alle Unreinigkeiten entfernt sind. Im vierten Kessel wird bis zur Sirupkonsistenz und im fünften Kessel dann fertig gekocht. Den fertig ge-

kochten Saft bringt man in ein Reservoir, lässt auf 45—50° erkalten, füllt die Masse von ausgeschiedenen Krystallen und Sirup in Fässer mit durchlöchertem Boden und lässt abtropfen.

Dies das alte Verfahren, bei dem stets das Verkochen über freiem Feuer ungünstig wirkte. Der Saft verändert sich hiebei unter Bildung karamelartiger Produkte, so dass viel Sirup, aber wenig krystallisierter Zucker erhalten wird. Man führte deshalb zunächst durch Dampf geheizte Apparate ein; jetzt geht man vielfach zu den Methoden der Rübenzuckerfabriken überhaupt über, arbeitet mit Diffusion, Scheidung und Saturation, Verdampfen und Verkochen im Vacuum etc., doch sind noch viele Schwierigkeiten zu überwinden. So steht der Diffusion im Wege, dass das harte Rohr die Messer rasch stumpf macht, dass die Bagasse, in Folge grösserer Entzuckerung geringwertiger, d. h. zur Heizung ungeeigneter wird und dass dünnere Säfte erhalten werden. Die Ausbeute beträgt bei Diffusion ca. 60 % des Gesamtzuckers.

Der gewonnene Zucker ist bei den verschiedenen Verfahren natürlich von sehr verschiedener Reinheit. Besonders der nach den älteren Methoden erhaltene enthält viel Invertzucker, dann Karamel und Aetherarten (durch Gährung gebildet), die den aromatischen Geschmack bedingen. Reine Sorten, gut gereinigte Centrifugalzucker, enthalten fast 100 % Zucker. Zu erwähnen sind die in offenen Kesseln eingedampften braunen Zucker (Moscovade); die mit dem Sirup noch gemengte Füllmasse wird als Molasse (Melado) in den Handel gebracht. Der Kolonialzucker wird z. T. raffiniert (z. B. in England), hiebei auch mit Rübenzucker zusammen verarbeitet. — Vielfach stellt man auch Brote (lumps) her und deckt diese mit feuchtem Thon. Das Wasser des Thons dringt in den Zucker ein und entfernt die Melasse. Diese „terrierten" Zucker kommen als sucre terré oder Lumpenzucker in den Handel. Der so gereinigte Zucker wird in Krystallen oder gestossen als Cassonade (Mehlzucker) verkauft.

„Kandiszucker" in grossen, gut ausgebildeten Krystallen wurde ursprünglich stets aus Kolonialzucker hergestellt; für braunen Kandiszucker verwendet man jetzt noch vielfach gefärbten Kolonialzucker, der den bekannten aromatischen Geschmack besitzt. Doch stellt man, wie den weissen, so jetzt auch braunen Kandiszucker aus Rübenzucker her und färbt ihn mit Kolonialsirup oder Zuckercouleur. Zur Gewinnung der Krystalle wird die Zuckerlösung verdampft und in den Kandispotten, kupfernen Näpfen mit Löchern in den Wänden zum Durchziehen von Bindfäden, in die Kandisstube verbracht; hier bleiben die Potten 3 Tage lang bei ca. 60° stehen, dann lässt man sie eine

Woche lang in der geschlossenen Stube langsam abkühlen. Man stösst nun die Krystalldecke in den Potten durch, um den Sirup von den Krystallen abfliessen zu lassen. Man spült mit Wasser nach und trocknet schliesslich die Krystalle.

Die Zuckerrohrmelasse enthält etwa 50 % Saccharose, daneben viel Invertzucker, Karamel, Aetherarten neben wenig Salzen; sie dient, im Gegensatz zu der schlecht schmeckenden Rübenmelasse, direkt als Genussmittel, zu Konditoreizwecken u. s. w. und wird als „Kolonialsirup“ gehandelt. Durch Gährung wird sie auf Spiritus und Rum verarbeitet.

Litteratur: *Stammer*, Lehrb. d. Zuckerfabrikation. — *Stohmann*, Handb. d. Zuckerfabrikation. — *Lintner*, Handb. d. landwirtsch. Gewerbe.

FERMENTWIRKUNG; GÄHRUNG.

Einleitung. Bei den jetzt zu besprechenden Industrien: der Wein-, Bier-, Spiritus- und Essigbereitung, der Bäckerei und der Konservierung von Nahrungsmitteln etc. spielen die Fermentwirkungen und Gährungsvorgänge eine wichtige Rolle; sei es, dass wir sie absichtlich eintreten lassen, sei es, dass wir sie bekämpfen müssen. Es dürfte deshalb, um spätere Wiederholungen zu vermeiden, angezeigt erscheinen, dieselben hier zunächst im Zusammenhang zu besprechen.

Gemeinschaftlich ist beiden Vorgängen, den Fermentwirkungen und den Gährungserscheinungen, dass bei ihnen durch ein in geringer Menge vorhandenes Agens, das „Ferment", grosse Mengen bestimmter organischer Substanzen in bestimmter Richtung umgewandelt werden, ohne dass das Ferment anscheinend selbst eine Veränderung erleidet. Unterschieden sind beide Gruppen dadurch, dass bei den Fermentwirkungen diese Veränderung durch chemische, den Eiweisskörpern nahestehende Stoffe bewirkt wird, während die Gährungen auf der Lebensthätigkeit kleinster Organismen beruhen. Man hat also zu unterscheiden einerseits die chemischen Fermente (ungeformte Fermente, Enzyme), andrerseits die gährungserregenden Mikroorganismen (geformte Fermente). Erstere bewirken z. B. die Ueberführung der Stärke in Maltose, die Spaltung von Saccharose in Dextrose und Levulose, letztere z. B. den Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Chemische Fermente oder Enzyme. Die chemischen Fermente oder Enzyme, die wir als Fermente kurzweg bezeichnen

wollen, sind in pflanzlichen oder tierischen Organismen vorkommende, in ihrer Zusammensetzung den Eiweissstoffen nahestehende Substanzen, die, wenn auch nur in geringer Menge anwesend, doch unter passenden Bedingungen grosse Mengen bestimmter organischer Verbindungen in neue Verbindungen umzusetzen oder zu spalten vermögen. Sie völlig rein darzustellen, scheint noch nicht gelungen zu sein; sie entstehen nur in der lebenden Zelle, wohl aus Eiweisskörpern, und lassen sich im Allgemeinen durch Extraktion der betreffenden pflanzlichen oder tierischen Gebilde mit Wasser und Fällen des wässerigen (oder Glycerin-) Auszuges mit Alkohol erhalten, freilich zunächst in unreinem Zustande. Die Reinigung erfolgt dann, soweit möglich, durch Wiederlösen und Wiederausfällen. Für das aus Gerstenmalz in dieser Weise dargestellte Ferment, die Diastase, fanden *Lintner* (I) und *Szilágyi* (II) folgende Zusammensetzung:

	C.	H.	N.	S.	O.
I.	46,66	7,35	10,42	1,12	34,45
II.	46,80	7,44	9,98	1,14	34,64

In Lösung verlieren sie meist bei 60° ihre Wirksamkeit, stets bei 100°; in trocknem Zustande können manche über 100° erhitzt werden.

Man kann sie einteilen in Eiweiss verdauende und Eiweiss coagulierende, saccharifizierende und invertierende, Glucoside spaltende und Fette spaltende Fermente. Die vier ersten Gruppen sind etwas näher zu besprechen, bezüglich der letzten beiden sei nur Folgendes bemerkt: Zu den Glucoside spaltenden, in ihre Componenten zerlegenden Fermenten gehört z. B. das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin (= Synaptase), welches das gleichfalls dort vorkommende Glucosid Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker zerlegt, dann das im schwarzen Senfsamen vorkommende Myrosin, welches das Glucosid desselben, das myronsaure Kalium, in Senföl, saures Kaliumsulfat und Traubenzucker spaltet. Die Wirkung beruht hier, wie wohl in allen Fällen, auf „Hydrolyse“, d. h. Spaltung durch Wasseraufnahme. — Fette spaltende, d. h. sie in Glycerin und freie Fettsäuren zerlegende Fermente finden sich bei Tieren (im Pankreas) und bei Pflanzen; sie sind in Fetten und fetten Oelen löslich und behalten ihre Wirksamkeit oft noch nach dem Kochen des Oeles bei. Sie sind jedenfalls beim Ranzigwerden der Fette und Oele beteiligt.

Wichtig für die Industrie sind die saccharifizierenden und invertierenden Fermente. Die saccharifizierenden Fermente besitzen die Fähigkeit, Stärke, bezw. Cellulose umzuwandeln

und zu lösen, während die invertierenden Fermente Polysaccharide in Monosaccharide überführen.

Das wichtigste saccharifizierende Ferment ist die Diastase, nach der man auch die ganze Gruppe als diastatische Fermente bezeichnet hat. Sie ist das Ferment der gekeimten Gerste, das die Stärke in Dextrine, Isomaltose und Maltose umwandelt, wie bei der Bierbrauerei ausführlich besprochen werden soll. In neuerer Zeit werden zwei Diastasen unterschieden, die erst bei der Keimung der Getreidearten entstehende „Sekretionsdiastase" (auch „eigentliche" Diastase genannt) und die schon im ruhenden Samen vorhandene „Translocationsdiastase", die in den Zellen des Embryo überall entsteht, wo transitorische Stärke auftritt, die sie zu lösen vermag. Die Secretionsdiastase ist für Brauerei und Brennerei die wichtigere; sie allein vermag Stärke energisch zu lösen; die Translocationsdiastase besitzt kaum Lösungsvermögen, vermag also erst nach Lösung die Stärke kräftig zu verzuckern. Gersten-, Weizen- und Roggenstärke löst die Secretionsdiastase unverkleistert bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, Kartoffelstärke unter diesen Umständen nicht. Für energische Wirkung ist jedoch stets Verkleisterung der Stärke und die Anwendung höherer Temperatur erforderlich. Die „Optimumtemperatur", bei der, wie bei jedem Ferment, die Einwirkung am energischsten ist, liegt bei ca. 60°; bei 80° wird die Wirkung völlig aufgehoben. Säure in sehr starker Verdünnung ist in geringem Grade der Wirkung zuträglich, in stärkerer Konzentration schädlich. Alkalien, ebenso Salze von Kupfer, Quecksilber etc. sind stets der Wirkung schädlich.

Als „Cytohydrolist" wird ein von *Brown* und *Morris* in keimender Gerste gefundenes, celluloselösendes Ferment bezeichnet. Animalische Diastase findet sich als Pankreatin in der Bauchspeicheldrüse und als Ptyalin im Speichel; sie spielen bei der Verdauung stärkmehlhaltiger Rohstoffe ihre Rolle.

Von invertierenden Fermenten ist hier einstweilen anzuführen die Glycase, ein von *Cuisinier* in nicht gekeimtem Getreide gefundenes, wohl im Mais am reichlichsten vorkommendes Ferment, das Stärke, nachdem sie durch Diastase in Maltose und Dextrin umgewandelt ist, in Dextrose überzuführen vermag. Die invertierenden Fermente der Hefen: Invertin etc., welche bei der Gährung die Polysaccharide in Monosaccharide überführen und so der vergährenden Wirkung der Hefe zugänglich machen, sollen später bei der Alkoholgährung besprochen werden.

Eiweissverdauende Fermente kommen besonders im Tier-

reich, aber auch im Pflanzenreich vor. Sie verwandeln die Eiweisskörper in diffusible, lösliche, nicht coagulierbare Peptone. Die tierischen Fermente, das Pepsin des Magensaftes und das Trypsin der Bauchspeicheldrüse, sind für die Verdauung von Wichtigkeit. Von pflanzlichen Fermenten sei das Papaïn der Carica Papaya erwähnt; im Malze soll ebenfalls ein peptonisierendes Ferment („Peptase") enthalten sein, wie auch beim Reifeprozess der Käse wohl solche Fermente ihre Rolle spielen.

Als Eiweiss coagulierendes Ferment ist das Labferment zu erwähnen, worüber pag. 650 zu vergleichen.

Gährungserregende Mikroorganismen. Die als Gährung im weiteren Sinne bezeichneten Veränderungen organischer Substanzen werden durch die gährungserregenden Mikroorganismen (die geformten Fermente) bewirkt. Diese Mikroorganismen gehören zu den niedersten Pflanzen, sind chlorophyllfrei und gerade wegen dieses Chlorophyllmangels nicht, wie die höheren Pflanzen, im Stande, sich von anorganischen Stoffen (Kohlensäure, Ammoniak und Salpetersäure, Salzen) zu ernähren, sondern auf organische, fertig gebildete Stoffe angewiesen, die sie dem Nährboden oder der Nährflüssigkeit, auf dem oder in der sie leben, entziehen. Sie üben deshalb auf die organischen Stoffe, mit denen sie in Berührung kommen, ihre unter Umständen sehr weit gehende umsetzende und zersetzende Thätigkeit aus. Es gehören hieher: Hefepilze (Saccharomyceten, Sprosspilze), die hauptsächlichen Erreger der alkoholischen Gährung, Spaltpilze (Bakterien, Schizomyceten), die Veranlasser der mannigfaltigen sog. Spaltpilzgährungen, auch der Fäulnis, und die Schimmelpilze, die sich besonders an der Verwesung beteiligen. Während man sie früher alle den Pilzen (Fungi) zurechnete, hat man neuerdings die Schizomyceten davon getrennt.

Wir werden nun der Reihe nach die Alkoholgährung (oder Gährung im engeren Sinne), dann die Spaltpilzgährungen und schliesslich Fäulnis und Verwesung zu besprechen haben, wobei an geeigneter Stelle das Nähere über die hiebei thätigen Mikroorganismen selbst angeführt werden soll.

Theorie der Gährung. Ehe ich zur Besprechung der durch Mikroorganismen bewirkten Gährungen übergehe, zunächst einige Bemerkungen über die Theorie der Gährung und deren historische Entwickelung, wobei ich den Ausführungen *C. J. Lintner's (Handbuch der landwirtsch. Gewerbe)* und *Nägeli's (Theorie der Gährung)* folge.

Dass bei der Gährung die Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure gespalten werden, wusste man durch die Untersuchungen von *van Helmont* (1648), *Becher* (1696), *Mac Bride* (1764) und *Cavendish* (1766); die erste quantitative Untersuchung des Gährungsvorganges führte *Lavoisier* aus, der trotz unrichtiger Formeln für Alkohol und Zucker zu dem im Grossen ja zutreffenden Ergebnis kam, es finde glatte Spaltung in Alkohol und Kohlensäure statt; seine Formeln wurden dann von *Thénard*, *Gay-Lussac* und *de Saussure* berichtigt und zeigte ferner *Thénard*, dass nur etwa 96 % des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure gespalten, 4 % aber in Nebenprodukte verwandelt werden.

Dass zur Einleitung der Gährung ein besonderer Gährungserreger, ein Fermentum, erforderlich sei, wurde bereits von *van Helmont* erkannt; doch blieb man lange über die Natur desselben im Umklaren: es musste erst das Mikroskop zu grösserer Vollkommenheit gediehen sein. *Leuwenhoek* (1680) hatte zwar schon beobachtet, dass die Hefe aus rundlichen oder ovalen Körnchen bestehe, *Erxleben* (1818) hatte die Meinung ausgesprochen, die Hefe bestehe aus Organismen, aber der erste, der die Hefe als Pilz erkannte, war *Cagniard de la Tour*. Er erklärte, die Hefe sei ein Pilz, welcher durch Austreiben von Knollen sich vermehre und hiemit eine Entwickelung zeige, die damals schon bei anderen Pilzen bekannt war. Die Beobachtungen *Cagniard de la Tour*'s fanden durch *Schwann* Bestätigung. *Cagniard de la Tour* und noch bestimmter *Turpin* fasste bereits die Gährung als physiologischen Vorgang auf, bei welchem die sich entwickelnde Hefe Zucker als Nahrungsstoff aufnehme und Alkohol und Kohlensäure ausscheide.

Diese „vitale“ oder „vegetative Gährungstheorie“ gelangte jedoch nicht zu allgemeiner Anerkennung und zwar besonders in Folge des Zwischentretens von *Liebig*'s „Zersetzungstheorie“ (1839), welche die Gährung als eine molekulare Bewegung betrachtet, die ein in chemischer Bewegung, d. h. in Zersetzung begriffener Körper auf andere Stoffe überträgt, wobei er, wie unten anzuführen, zwischen Gährung im engeren Sinne und Fäulnis unterschied. Die Versuche *Cagniard de Latour*'s nahm (1858) *Pasteur* wieder auf und bestätigte und erweiterte ihre Ergebnisse. *Liebig* suchte dann seine, die pflanzliche Natur der Hefe nicht berücksichtigende Theorie mit den Fortschritten der Wissenschaft in Einklang zu setzen, indem er annahm, der in Zersetzung befindliche, seine Bewegung auf den Zucker übertragende Körper sei ein Bestandteil der Hefe, und sich insbesondere auf die von *Pasteur* beobachtete Selbstgährung der Hefe stützte. Zuletzt (1870) war es für

Liebig das Eiweiss der lebenden Hefezelle, welches durch seine Zersetzung unter Abspaltung von Zucker den Anlass zur Alkoholgährung geben sollte.

Eine neue Theorie stellte (1858) *Traube* auf, die „Fermenttheorie“, die annimmt, in den Hefezellen sei ein als chemisches Ferment (Enzym) wirkender Stoff vorhanden; die Sprosspilze enthalten ein Alkoholgährungsferment, die Spaltpilze ein Milchsäureferment, Buttersäureferment u. s. w. Dann brachte (1872) *Pasteur* eine neue auf physiologischem Standpunkte stehende Theorie, die „Sauerstoffentziehungstheorie“. Er nimmt an, dass der Hefepilz, im Gegensatze zu allen, auch den niederen Pflanzen, die zu ihrer Entwickelung des Sauerstoffs bedürfen und Kohlensäure ausscheiden, zwar bei Zutritt von Sauerstoff am kräftigsten gedeihe, bei Mangel an Sauerstoff aber denselben leichter zersetzbaren Verbindungen entziehe und davon lebe. Finde die Hefe freien Sauerstoff vor, so bewirke sie keine Gährung; muss sie ihn dem Gährmaterial entziehen, so werde letzteres in seinem molekularen Gleichgewicht zerstört und zerfalle.

Dies die Theorien, die *Nägeli* (1879) vorfand, als er in seiner Abhandlung: „Theorie der Gährung“ seine jetzt die neueste Zeit beherrschende „molekularphysikalische Theorie“ begründete. Indem ich zur Besprechung derselben und ihrer Begründung übergehe, bemerke ich (mit *Nägeli*) zunächst, dass derselbe hier unter Hefe überhaupt die sog. geformten Fermente versteht, und dass er die verschiedenen Hefenarten oder Hefenpilze als Sprosshefe (Wein- und Bierhefe) und als Spaltpilze (Fäulnishefe, Milchsäurehefe u. s. w.) unterscheidet.

Nägeli beginnt seine Ausführungen mit folgender Einleitung: „Gährung und Fäulnis (faulige Gährung) sind dadurch ausgezeichnet, dass bei Anwesenheit von gewissen lebenden Zellen (Hefenpilzen) grössere oder geringere Mengen von zusammengesetzten Verbindungen gespalten werden, ohne dass die sich zersetzende Substanz materiell zur Ernährung jener Zellen beiträgt. Es ist begreiflich, dass man von jeher versucht hat, diesen Prozess nach allgemeinen chemischen und physiologischen Vorstellungen sich zurechtzulegen. Wir haben vorzüglich drei Erklärungen zu unterscheiden: 1) die Zersetzungstheorie *Liebig*'s, 2) die Fermenttheorie der Gährungschemiker, 3) die Sauerstoffentziehungstheorie *Pasteur*'s.“

Zu *Liebig*'s Theorie übergehend bemerkt er dann: „Nach *Liebig* (1839) ist alle Gährung eine molekulare Bewegung, die ein in chemischer Bewegung, d. h. in Zersetzung begriffener Körper auf andere Stoffe

überträgt, deren Elemente nicht sehr fest zusammenhängen. Gährung (im engeren Sinne) und Fäulnis sollten nach demselben darin verschieden sein, dass bei der letzteren die Zersetzung durch das sich zersetzende Fäulnismaterial (die Albuminate) selbst übertragen werde, so dass die begonnene Fäulnis durch eigene Bewegung fortdaure, nachdem die Ursache, welche den Anstoss gab, unwirksam geworden. Bei der Gährung dagegen vermöge der in Zersetzung begriffene Körper (der Zucker) nicht seine Bewegung zu übertragen; es müsse dies durch eine fremde Ursache geschehen, durch ein Ferment, welches somit nicht bloss zur Einleitung, sondern auch zur Unterhaltung der Bewegung notwendig sei. Diese Definition von Gährung und Fäulnis machte die Theorie *Liebig*'s ausserordentlich anschaulich."

„Zunächst ist nun zu erwähnen, dass gerade diese Unterscheidung unhaltbar war seit den wissenschaftlichen Versuchen von *Schwann* (1837) und *Helmholtz* (1843), welche bewiesen, dass Gährung und Fäulnis durch lebende Organismen bewirkt werden, und seit dem Bekanntwerden von *Appert*'s praktischem Konservierungsverfahren, nach welchem organische Substanzen, die der Gährung oder der Fäulnis fähig waren, durch Tötung der Organismen und ihrer Keime haltbar gemacht wurden. Diese Thatsachen erlauben uns nicht, Gährung und Fäulnis als ihrem Wesen nach verschiedene Vorgänge zu betrachten."

„*Liebig* legte bei dem letzten Versuche, den er machte, seine Theorie mit den Fortschritten der Wissenschaft in Uebereinstimmung zu bringen, grosses Gewicht auf die Erscheinungen, welche bei der von *Pasteur* entdeckten Selbsgährung der Bierhefe zu beobachten sein sollen. In ausgewaschener Hefe trete bei 30—35° C. eine wahre, beinahe stürmische Gährung ein, indem sich Kohlensäure und 8—13,8 % Alkohol von dem Trockengewicht der Hefe bilden; der Alkohol betrage bis auf 120 % von derjenigen Menge, welche aus der ganzen Cellulosemenge der Hefe entstehen könnte. Daraus wird der Schluss gezogen, dass in den Zellen ein in Zersetzung befindlicher Körper enthalten sei, welcher Zucker für die Selbstgährung liefere, und hierin eine Stütze für die Zersetzungstheorie gefunden."

Die Richtigstellung dieser Thatsachen führte *Nägeli* zu dem Ergebnis, dass die Selbstgährung durch Anwesenheit von Spaltpilzen in den verwendeten Hefen bedingt werde, durch welche die nicht vergährbaren Kohlenhydrate der Hefezelle in vergährbaren Zucker übergeführt wurden, welcher dann durch die Hefe vergohren wurde. (Es lassen die Sprosshefezellen einen beträchtlichen Teil ihrer Cellulose als Pflanzenschleim in die Flüssigkeit austreten und die in der Flüssigkeit befind-

lichen Spaltpilze verwandeln diesen Pilzschleim mit Leichtigkeit durch das von ihnen ausgeschiedene Ferment in Traubenzucker, eine Fähigkeit, die der Sprosshefe gänzlich mangelt; sie vermögen selbst die noch unveränderte Membran der Sprosspilze anzugreifen. Die ganze, bei der Selbstgährung erhaltene Alkoholmenge kann aus einem Teil der Cellulose abgeleitet werden; *Liebig* hatte zu niedere Zahlen für den Cellulosegehalt der Berechnung zu Grunde gelegt.)

Nägeli fährt deshalb fort: „Damit ist der Zersetzungstheorie das wichtigste oder eigentlich das einzige thatsächliche Argument entzogen, welches darthun sollte, dass im Plasma der Hefenzelle eine zur Zucker- und Alkoholbildung hinneigende Zersetzung thätig sei. Ich kehre nach dieser Abschweifung zu dem Hauptthema zurück. Da, wie ich zeigte, zwischen Gährung und Fäulnis kein prinzipieller Unterschied besteht, da beide nur so lange thätig sind, als sie von den lebenden Hefezellen unterhalten werden, so müsste die Zersetzungstheorie, um dieser Erfahrung gerecht zu werden, annehmen, dass in allen Stadien der Gährung und Fäulnis die Hefe den Zerstörungszustand, in dem sie sich selbst befindet, dem Gährmaterial mitteile. Und da eine lebende Zelle als solche nicht in Zersetzung befindlich sein kann, sondern nur einzelne Stoffe sich zersetzen, indes andere sich bilden, so müsste die Theorie an diese Einzelvorgänge anknüpfen. Es könnten ferner nicht allgemein vorkommende, sondern nur spezifische Zersetzungsprozesse sein, welche die Gährung bewirkten, da ja diese selber je nach der spezifischen Beschaffenheit der Hefenzellen verschieden sind, da beispielsweise das Zuckermolekul von den Sprosshefen in Alkohol und Kohlensäure, von den einen Spaltpilzen in Milchsäure, von anderen in Buttersäure, von noch anderen in Mannit u. s. w. gespalten wird. Es ist nicht möglich, dass die allgemeinen Zersetzungen der Albuminate, welche bei allen Pilzen den Ernährungs- und Wachstumsprozess begleiten, Gährung hervorrufen, weil es keine solchen allgemeinen, allen Pilzen zukommenden Gährerscheinungen giebt."

Zur Fermenttheorie *Traube's* übergebend, bemerkt dann *Nägeli:* „Da die Zersetzungstheorie von den an den Hefenzellen selbst zu gewinnenden Thatsachen und von den allgemeinen Analogien so mangelhaft unterstützt wird, so ist es begreiflich, dass die neueren Gährungschemiker eine andere Erklärung gesucht haben. Dieselben gehen von der wohlbekannten und klar vorliegenden Wirksamkeit der (unorganisierten) Fermente aus und tragen dieselbe auf die Hefe über, indem sie annehmen, in den Hefenzellen sei neben allen anderen Stoffen auch ein solcher vorhanden, welcher als Ferment wirke. So hätten die Spross-

pilze ein besonderes Alkoholgährungsferment, die verschiedenen Spaltpilze hätten ein Milchsäuregährungsferment, ein Buttersäuregährungsferment, ein Ammoniakgährungsferment (in der Hefe des faulenden Harns) und andere Fäulnisfermente u. s. w.“

„Die Fermenttheorie wurde zuerst von *Traube* (1858) ausgesprochen und zuletzt noch von *Hoppe-Seyler* als für den Chemiker selbstverständlich hingestellt. Es scheint mir jedoch zwischen der Fermentwirkung und der Hefenwirkung oder Gährung ein durchgreifender Unterschied zu bestehen.“

„Zunächst muss gegen die Fermenttheorie der nämliche Einwurf gemacht werden, wie gegen die Zersetzungstheorie, dass nämlich der hypothetische, die Gährung verursachende Stoff nicht nachgewiesen, nicht aus den Zellen ausgezogen und dargestellt werden kann, wie dies dagegen mit den wirklichen Fermenten der Fall ist. Es giebt selbst Gährungschemiker, welche diese hypothetischen Fermentstoffe geradezu als von den Zellen untrennbar bezeichnen und damit einen wesentlichen Unterschied gegenüber den wirklichen Fermenten zugeben, welche alle in Wasser löslich sind. Die Annahme, dass bei den Gährungen Fermente thätig seien, wäre also nur dann gerechtfertigt, wenn eine hinreichende Analogie in physiologischer und chemischer Hinsicht nachgewiesen werden könnte. Dies ist nicht der Fall; eine genaue Vergleichung zeigt uns sehr bemerkenswerte Gegensätze.“

„In physiologischer Beziehung sind zwei Momente hervorzuheben; das eine betrifft die räumlichen Verhältnisse. Die Ursache, welche Gährung bewirkt, ist untrennbar mit der Substanz der lebenden Zelle, d. h. mit dem Plasma verbunden.“ (Unter Plasma, meist Protoplasma genannt, versteht *Nägeli* den halbflüssigen schleimigen Inhalt der Pflanzenteile, der aus wechselnden Mengen von unlöslichen und löslichen Albuminaten — „Stereo“- und „Hygroplasma“ — besteht.) „Gährung findet nur in unmittelbarer Berührung mit dem Plasma und, soweit die Molekularwirkung desselben reicht, statt. Will der Organismus in Räumen und auf Entfernungen, auf die er keine Macht durch die Molekularkräfte der lebenden Substanz auszuüben vermag, chemische Prozesse beeinflussen, so scheidet er Fermente aus. Die letzteren sind besonders thätig in Hohlräumen des tierischen Körpers, im Wasser, in welchem Pilze leben, in plasmaarmen Zellen der Pflanzen.“

„Das andere physiologische Moment betrifft die Bedeutung, welche Gährung und Fermentwirkung für die Ernährung haben. Auch diese Erscheinungen müssen, wie alle Einrichtungen in der organischen Natur,

ihre besonderen Zwecke erfüllen, und die Mittel, um diese Aufgaben zu vollbringen, müssen am zweckentsprechendsten gewählt sein."

„Die Fermente haben nun in den meisten Fällen die Aufgabe, Nährstoffe, die in unverwertbarer Form vorhanden sind, in verwertbare umzuwandeln, unlösliche löslich, nicht diosmierende diosmierfähig zu machen. Sie verwandeln die Albuminate in Peptone, Stärkemehl, Gummi, Cellulose in Glycoseformen, sie invertieren Rohr- und Milchzucker, sie zerlegen die Fette in den keimenden Samen."

„Die Hefen- oder Gährwirkung hat gerade den entgegengesetzten Charakter; ihre Produkte sind ausnahmslos schlechter nährende Verbindungen, und sie zerstört vorzugsweise die am besten nährenden Stoffe. Der Gegensatz tritt am auffallendsten bei den Kohlehydraten und den Proteinstoffen hervor. Während die Fermentwirkung aus denselben die Glycoseformen und Peptone (welche beiden alle anderen Nährstoffe übertreffen) erzeugt, zerlegt die Gährung diese Verbindungen in Alkohol, Mannit, Milchsäure, in Leucin, Tyrosin u. s. w. Zuweilen folgen mehrere Gährungen auf einander: dann nehmen ihre Produkte stufenweise an Nährfähigkeit ab. Wir können allgemein sagen, dass die Hefenpilze durch jeden Gährprozess, den sie bewirken, das Medium, in welchem sie sich befinden, für die Ernährung chemisch ungeeigneter machen. — Man könnte vielleicht vermuten, dass die Gährprodukte einem Pilz bei der Konkurrenz Vorteile gewähren. Es ist aber eher das Gegenteil der Fall; durch dieselben wird eine Nährlösung immer so verändert, dass ein fremder Pilz darin existenzfähiger ist, als derjenige Pilz, der die Gährung bewirkt."

Nägeli zeigt dann noch, bezüglich des Vergleichs in chemischer Beziehung, dass bei Fermentwirkung die Umwandlungen glatt und vollständig von statten gehen, dass die organische Verbindung Molekul für Molekul in ihre Komponenten zerfällt, ohne dass Nebenprodukte entstehen, während bei der Gährung neben der normalen Spaltung ein kleiner Teil des Gährmaterials in anderer Weise zersetzt wird, Zucker z. B. neben Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung Glycerin und Bernsteinsäure liefert, und dass Kohlensäure wohl ein Nebenprodukt sämtlicher Gährungs- und Fäulnisprozesse sei, während bei der Fermentwirkung nie Kohlensäure frei wird. Er sagt dann: „Das organische Ferment kann meistens durch eine andere Kontaktsubstanz ersetzt werden, durch Säuren, Alkalien, selbst durch Wasser, besonders bei erhöhter Temperatur. Anders verhält es sich mit den Gährungen, welche in ausgesprochener Weise nur durch Hefe bewirkt werden."

„Es scheint noch ein sehr bemerkenswerter Unterschied zwischen

Fermentwirkung und Gährung in thermochemischer Beziehung zu bestehen, sofern wir aus den wenigen bekannten Fällen überhaupt etwas schliessen dürfen. Bei der Gährung wird Wärme frei und es entstehen Produkte, die zusammen eine geringere Menge von potentieller Energie enthalten. Bei der Fermentwirkung wird Wärme aufgenommen; die Spaltungsprodukte stellen eine grössere Summe von Spannkraft dar."

Sodann zur Sauerstoffentziehungstheorie *Pasteur's* übergehend, bemerkt er zunächst Folgendes: „Während die beiden erörterten Gährungstheorien sich auf den rein chemischen Standpunkt stellen, ist die Sauerstoffentziehungstheorie *Pasteur's* vielmehr physiologischer Natur. Dieser Forscher ging von der von ihm als sicher hingestellten Annahme aus, dass alle Pflanzen, auch die niederen Pilze, zu ihrem Leben Sauerstoff bedürfen, wofür sie eine entsprechende Menge Kohlensäure ausscheiden. Eine Gruppe von niederen Pilzen zeige in dieser Beziehung ein besonderes Verhalten. Während alle anderen Pilze, wie die sämtlichen übrigen Gewächse, bloss freien Sauerstoff benützen können, so sollen die Hefenpilze, die ebenfalls bei Zutritt von freiem Sauerstoff am kräftigsten gedeihen, bei Mangel desselben gewissen leichter zersetzbaren organischen Verbindungen den Sauerstoff zu entziehen und davon zu leben vermögen; wiewohl eine solche Vegetation ohne freien Sauerstoff, wenigstens bei der Sprosshefe, kümmerlich bleibe."

„Diese aus seinen Versuchen erschlossene Thatsache benutzte *Pasteur* zur Begründung einer neuen Gährungstheorie. Wenn die Hefenzellen freien Sauerstoff finden, so sollen sie keine Gährung bewirken. Nach Massgabe, als ihnen dieser mangelt, sollen sie das Gährungsmaterial angreifen, und indem sie demselben eine geringe Menge von Sauerstoff entziehen, es in seinem molekularen Gleichgewicht stören und zur Zersetzung veranlassen."

Diese Theorie widerlegt *Nägeli* durch Versuche, welche zeigen, dass Zutritt von Sauerstoff der Gährung günstig ist, wenn keine Nährstoffe zugegen sind und in Folge dessen die ganze Hefenmenge sich nicht oder nur unbedeutend vermehrt, und dass Sauerstoff noch viel günstiger wirkt, wenn Nährstoffe vorhanden sind, weil dann unter seinem Einflusse auch die Vermehrung der Hefe lebhafter von statten geht.

Nun fährt er fort: „Nachdem ich gezeigt habe, dass jede der bisherigen Gährungstheorien mit einzelnen Thatsachen im Widerspruch steht, gehe ich nun zu der Erörterung der Frage über, ob es nicht möglich ist, uns eine Vorstellung über den Gährprozess zu bilden, die allen beobachteten Erscheinungen Genüge leistet und in Uebereinstimmung mit der jetzigen Molekularphysik sich befindet. Ich halte es für

zweckmässig, mit der Betrachtung der Fermentwirkung zu beginnen, weil dieselbe mit der Gährwirkung zwar nicht identisch, aber doch einigermassen analog ist."

„Die Fermente (Diastase, Invertin etc.) wirken wie verdünnte Säuren, alkalische Lösungen, Wasser. Man sagte, die chemische Umsetzung geschehe durch katalytische Kraft, durch Kontaktwirkung. Selbstverständlich war dies keine Erklärung, sondern nur eine allgemeine Bezeichnung für eine Gruppe von gleichartigen Vorgängen. Das Gemeinsame dieser Vorgänge aber besteht darin, dass die Kontaktsubstanz bloss durch ihre Anwesenheit wirkt, dass sie chemisch nicht dabei beteiligt ist, dass sie selber keine Verbindung eingeht." Er sagt dann, die Kontaktsubstanz wirke nicht bloss durch Anziehung und Abstossung, wie *Bunsen* und später *Hüfner* angenommen, sondern vorzüglich auch durch die Bewegungszustände ihrer Molekule und Atome, und fährt fort:

„Nach den jetzt massgebenden und ohne allen Zweifel ausreichend begründeten Vorstellungen der Molekularphysik haben die Molekule, abgesehen von allfälligen fortschreitenden Bewegungen, auch um einen Gleichgewichtspunkt schwingende (unter Umständen rotierende) Bewegungen, und diese schwingenden Bewegungen kommen auch jedem einzelnen Atom und jeder Atomgruppe im Molekul zu. Wenn die Temperatur steigt, so verwandelt die Substanz einen Teil der aufgenommenen freien Wärme in gebundene Wärme oder Spannkraft. Die Erhöhung der Spannkraft besteht darin, dass die Molekule sowie deren Atome und Atomgruppen lebhafter sich bewegen und innerhalb grösserer Ausschläge schwingen. Bei jeder chemischen Substanz erreicht man durch Erhöhung der Temperatur früher oder später einen Punkt, wo die Bewegungen innerhalb der Molekule so intensiv werden, dass dieselben zerfallen, sich zersetzen und möglicherweise neue Verbindungen eingehen."

„Was wird nun geschehen, wenn bei einer Temperatur, welche dieses Zerfallen noch nicht zur Folge hat, zwei Substanzen sich innig mit einander mengen (wie in einer Lösung), so dass ihre Molekule in unmittelbarer Nähe sich befinden und auf einander wirken? Die beiden Substanzen befinden sich vor der Berührung in ungleichen Bewegungszuständen; durch gegenseitige Einwirkung findet eine Ausgleichung statt. Das frühere Gleichgewicht in den Molekulen ist gestört. Ist die Störung gross genug, so zerfallen dieselben; ist sie geringer, so tritt ein neues Gleichgewicht an die Stelle."

„Die Wirkung der Fermente giebt uns einen Fingerzeig für die Beurteilung der Hefenwirkung." „Wir können die Theorie der Fermentwirkung mutatis mutandis auf die Gährung übertragen, und wenn wir die veränderten

Umstände berücksichtigen, so ergeben sich daraus die Verschiedenheiten, die zwischen beiden in Wirklichkeit bestehen. Wie bei der Kontaktwirkung der Fermente, werden auch bei der Hefenwirkung molekulare Schwingungszustände übertragen, dadurch das bisherige Gleichgewicht in den Molekulen des Gährmaterials gestört und dieselben zum Zerfallen veranlasst. Während aber das Ferment als einheitliche chemische Verbindung wirkt, wirkt die Hefenzelle durch die kombinierten Molekularbewegungen mehrerer Verbindungen, aus denen das lebende Plasma in bestimmten Zuständen besteht."

„Gährung ist demnach die Uebertragung von Bewegungszuständen der Molekule, Atomgruppen und Atome verschiedener das lebende Plasma zusammensetzender Verbindungen (welche hiebei chemisch unverändert bleiben) auf das Gährmaterial, wodurch das Gleichgewicht in dessen Molekulen gestört und dieselben zum Zerfallen gebracht werden."

„Durch die molekularphysikalische Gährungstheorie werden sofort mehrere charakteristische Eigentümlichkeiten der Gährung erklärt. Wir begreifen einmal, dass der Gährprozess nur in den Zellen oder in unmittelbarer Nähe der Hefenzellen stattfindet und dass er nicht von denselben getrennt werden kann. Wir begreifen ferner, dass, während bei der Fermentwirkung eine gleichmässige Spaltung eintritt, bei der Gährung dagegen verschiedene Spaltungen mit einander kombiniert sind, — dass diese verschiedenen Spaltungen kein konstantes Verhältnis zeigen, sondern je nach der individuellen Verschiedenheit der Hefenzellen ihr quantitatives Verhältnis verändern, — und dass jede spezifisch organisierte Pilzzelle besondere Kombinationen von Spaltungen hervorbringt, unter denen das Gemeinsame besteht, dass jedes Mal Kohlensäure frei wird. Wir begreifen endlich, dass die Gährwirkungen der Hefenzellen bis jetzt nicht auf künstlichem Wege zu Stande gebracht werden konnten."

Die Frage: Findet die geistige Gährung innerhalb oder ausserhalb der Hefenzelle statt? beantwortet *Nägeli* folgendermassen: „Die Gährungsursache befindet sich in dem lebenden Plasma, also im Innern der Zelle, aber sie wirkt ziemlich weit (wenigstens $^{1}/_{50}$ mm) über die Zelle hinaus. Die Zersetzung des Zuckers erfolgt zum geringeren Teil innerhalb der Hefenzellen, zum grösseren Teil ausserhalb derselben. Letzteres aus folgenden Gründen: Da die Gährung in einer die Zelle umgebenden Sphäre von Flüssigkeit thätig ist, so muss die mit der Membran in Berührung kommende Zuckerlösung schon erheblich verdünnt sein, so dass verhältnismässig wenig Zucker in die Zelle eindringt. In einer ver-

dünnten Lösung aber, besonders wenn dieselbe als Imbibitionsflüssigkeit eine feste Substanz (Zellmembran, Stereoplasma) durchdringt, wird eine viel geringere Prozentzahl von Molekulen zerfallen, besonders auch weil dieselben durch andere Molekularanziehungen geschützt sind; dagegen können dieselben bestimmte Bewegungszustände fortpflanzen. Es ist selbst denkbar, dass die Zuckermolekule in einer Membran, nebst den Cellulosemolekulen derselben, bloss die Fortpflanzung der Gährungsbewegung vermitteln, selbst aber intakt bleiben."

„Diese Theorie der teilweise extracellularen Vergährung gilt zunächst nur für die Hauptprodukte der Zersetzung, für Alkohol und Kohlensäure. Es bleibt vor der Hand unentschieden, wo die Nebenprodukte, Glycerin und Bernsteinsäure, entstehen; ich möchte vermuten, dass sie innerhalb der Zelle sich bilden."

„Wie mit der Alkoholgährung muss es sich auch mit allen anderen Gährungen verhalten. Die Hauptprodukte derselben: Milchsäure oder Buttersäure oder kohlens. Ammoniak (aus Harnstoff) oder die Fäulnisstoffe (aus den Albuminaten, resp. Peptonen) — entstehen zum Teil ausserhalb der die Zersetzung bewirkenden Spaltpilze, wodurch die schädliche Wirkung dieser Zersetzungsprodukte auf das Zellenleben vermindert wird."

Bezüglich der Oxydationsgährungen, wozu die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure gehört, bemerkt *Nägeli:* „Die spezifischen Bewegungszustände in dem lebenden Plasma der Essigmutterzellen werden auf die in den Zellen eingedrungenen Alkohol- und Sauerstoffmolekule übertragen und durch diese auf die ausserhalb der Zellen befindlichen Alkohol und Sauerstoff fortgepflanzt. Erreicht die Störung des Gleichgewichts in den Molekulen einen gewissen Grad, so tritt mit Hilfe der chemischen Affinität die Umsetzung ein. Ein Teil des Umsetzungsprozesses geschieht wohl innerhalb der Zellen, der grössere aber ausserhalb derselben."

Die besonderen Beziehungen, welche zwischen der Ernährung der Hefenzelle und der Funktion der Gährung bestehen, fasst *Nägeli* in folgenden Sätzen zusammen:

I. Der freie Sauerstoff, den sonst alle Pilze zu ihrem Leben bedürfen, kann bei vorhandener hinreichender Gährthätigkeit entbehrt werden.

II. Die Oxydation durch freien Sauerstoff begünstigt aber ihrerseits die Gährthätigkeit.

III. Die Gährthätigkeit einer Zelle befördert unter allen Umständen ihr eigenes Wachstum.

IV. Die Gährthätigkeit eines Pilzes benachteiligt die Ernährung

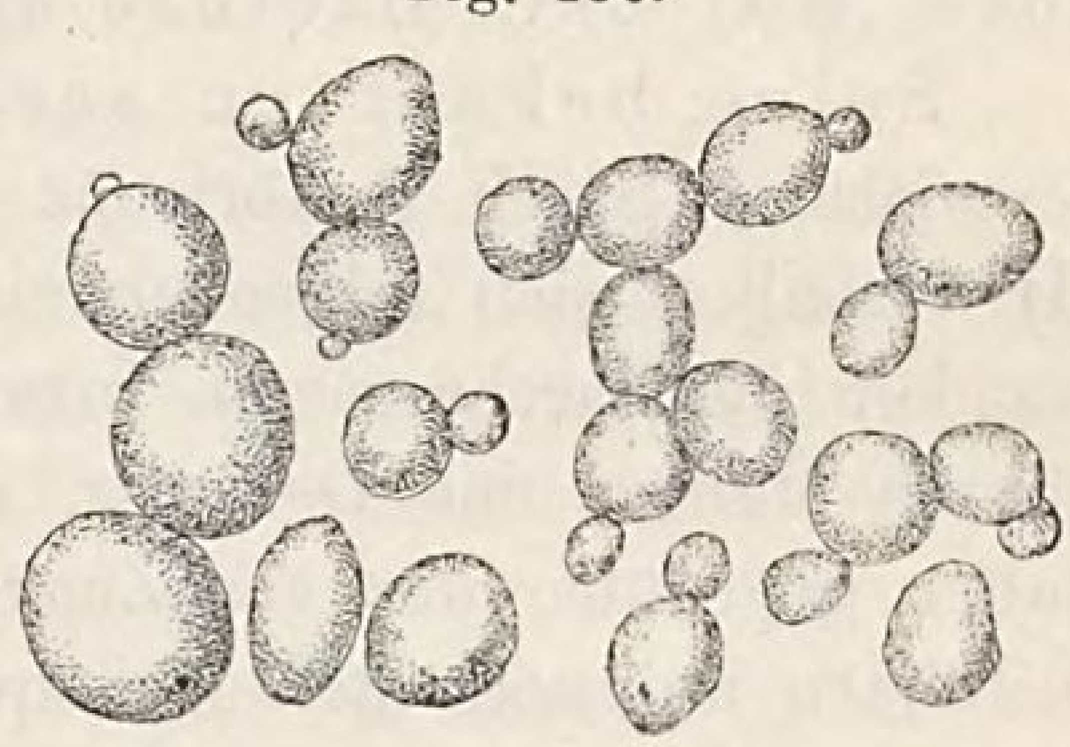
und das Wachstum der übrigen Pilze, welche nicht für diese, sondern für andere Gährungen organisiert sind.

Alkoholgährung. Gehen wir nun zur Besprechung der einzelnen Gährungen und zunächst der Alkoholgährung über! Diese Gährung, bei der Zuckerarten (Maltose und Saccharose, bezw. Dextrose und Levulose) zu Alkohol und Kohlensäure vergohren werden, wird veranlasst durch Sprosspilze, Spaltpilze und Schimmelpilze; technisch kommen wesentlich nur die als Hefe bezeichneten Sprosspilzformen in Anwendung, Zellen zur Familie der Saccharomyceten gehöriger Pilze.

Diese Zellen sind kugelig oder oval, von einer Membran umgeben. Sie enthalten im Innern einen Kern, eine oder mehrere Vacuolen (Zellsafttropfen, früher als Hohlräume aufgefasst), je nach dem Alter grössere oder kleinere Fetttröpfchen und kleine Körnchen, anscheinend eiweissartiger Natur.

Die Hefezelle bildet in Zuckerlösungen, die gleichzeitig stickstoffhaltige und mineralische Stoffe enthalten, Sprossmycelien (vgl. Fig. 150; *Lintner, Hdb. d. landw. Gewerbe;* nach *Hansen*), indem sich an polar oder seitlich liegenden Stellen Ausstülpungen bilden, die sich zu Zellen vergrössern und von der Mutterzelle durch eine Querwand abschliessen. Treiben diese Tochterzellen wieder Sprossen, so bilden sich die erwähnten Sprossmycelien oder Sprossverbände; doch geht dies nur eine Zeit lang so weiter, dann zerfallen diese Verbände und das Spiel der Bildung von Verbänden beginnt bei den losgelösten Zellen von Neuem. Ausserdem können die Saccharomyceten auch typische Mycelien, die sog. Kahmhäute, bilden und besitzen die echten Saccharomyceten auch die Fähigkeit, endogene Sporen (Ascosporen) zu bilden und sich in dieser Weise unter geeigneten Bedingungen fortzupflanzen.

Fig. 150.



Unterschieden werden Kulturhefen von den in der Natur vorkommenden wilden Hefen; erstere sind wahrscheinlich durch fortdauernde Kultur aus letzteren entstanden. Die Kulturhefe wurde früher kurzweg als Saccharomyces cerevisiae bezeichnet und man unterschied nach ihrem Verhalten bei den zwei üblichen Gährverfahren, der Ober- und der Untergährung, Ober- und Unterhefe, erstere bei der rasch und stürmisch, bei 13—18° verlaufenden Obergährung an der

Oberfläche, letztere bei der langsamer, bei 5—10° verlaufenden Untergährung als Bodensatz sich ausscheidend. Erst *Hansen* zeigte 1863, dass es mehrere Species und Rassen von Kulturhefen giebt von verschiedenem Verhalten bei der Gährung, dass ferner diese Kulturhefen mit wilden Hefen verunreinigt sein können und dass die gewöhnlichsten und gefährlichsten Krankheiten des untergährigen Bieres nicht von Bakterien, sondern von solchen wilden Hefen herrühren. Er zeigte, dass zur Unterscheidung der einzelnen Hefenrassen die physiologischen Verhältnisse (Ascosporenbildung, Kahmhautbildung und Verhalten gegen verschiedene Zuckerarten) beizuziehen sind, und lehrte die später näher zu besprechende, von einer einzigen Zelle ausgehende Reinkultur der Hefen. Bei Besprechung des uns hier zumeist interessierenden Verhaltens der Saccharomyceten und saccharomycesähnlichen Pilze gegen die Zuckerarten fasst *Jörgensen (Mikroorganismen der Gährungsindustrie)* die bisherigen Resultate in Folgendem zusammen:

„*Hansen* untersuchte das Verhältnis einer grossen Reihe von Saccharomyceten gegenüber den vier Zuckerarten: Saccharose, Maltose, Lactose und Dextrose.

Seine bekannten sechs Saccharomycesarten (Sacch. cerevisiae I, Sacch. Pastorianus I, II und III, Sacch. ellipsoideus I und II) verhalten sich folgenderweise: Sie entwickeln alle Invertin, verwandeln die Saccharose in Invertzucker und vergähren diese; sie vergähren Maltose und Dextrose, dagegen nicht Lactose. Dasselbe Verhalten gegenüber den vier Zuckerarten zeigen alle die in der Industrie benutzten untergährigen Hefenpilze.

Sacch. Marxianus, Sacch. Ludwigii und Sacch. exiguus vergähren nicht Maltose und Lactose; sie invertieren Saccharose und vergähren Invertzucker- und Dextrose-Nährlösungen.

Sacch. membranaefaciens und Mycoderma cerevisiae besitzen kein invertierendes Ferment und vergähren nicht die genannten vier Zuckerarten.

Sacch. apiculatus invertiert nicht die Saccharose; von den vier Zuckerarten vergährt er nur Dextroselösungen. In Bierwürze ruft er daher nur eine schwache Alkoholgährung hervor.

Unter den von *Hansen* untersuchten Torulaformen giebt es viele, welche nicht Invertin ausscheiden, Maltose nicht vergähren können und in Bierwürze nur ca. 1 Vol. % Alkohol hervorbringen. Andere Arten invertieren die Saccharose. In Dextrose-Nährlösungen bringen die verschiedenen Arten mehr oder weniger kräftige Gährungen hervor.

Monilia candida besitzt kein invertierendes Ferment, vergährt Saccharose (als Saccharose), Maltose und Dextrose. In Bierwürze bringt sie eine Gährung hervor, erreicht jedoch bei Zimmertemperatur sehr langsam die höheren Alkoholprozente im Vergleich mit den Saccharomycesarten.

Fassen wir zunächst alle diese verschiedenen Verhältnisse für die Saccharomyceten übersichtlich zusammen, so fallen sie in zwei grosse Gruppen:

I. solche, die Invertin entwickeln und eine Alkoholgährung hervorrufen. Diese Gruppe spaltet sich wieder in zwei Abteilungen, nämlich

a. solche, die nicht nur Saccharose und Dextrose, sondern zugleich Maltose kräftig vergähren (die sechs ersten *Hansen*'schen Arten und die in der Brauerei verwendeten Hefenarten),

b. solche, die Saccharose und Dextrose, aber nicht Maltose vergähren (Sacch. Marxianus, Ludwigii und exiguus).

II. solche, die nicht Invertin entwickeln und keine Alkoholgährung hervorrufen (Sacch. membranaefaciens).

Die Sprosspilze ohne Endosporenbildung (Nicht-Saccharomyceten) zeigen in Rücksicht auf Inversionsfähigkeit und Gährung die verschiedensten Kombinationen:

I. Die überwiegende Mehrzahl vergähren nicht die Maltose. Viele von diesen rufen in Dextrose- und Invertzuckerlösungen mehr oder weniger kräftige Gährungen hervor. Einige (Torulaformen) invertieren Saccharose, viele besitzen kein invertierendes Ferment (Mycoderma cerevisiae, Torulaformen, Sacch. apiculatus).

II. Nur eine Art (Monilia candida) vergährt Maltose sowie Saccharose (direkt) und Dextrose, besitzt aber kein invertierendes Ferment.

Wir lernen hieraus, wie dies *Hansen* hervorhebt, dass die Saccharomyceten nicht mehr ohne Weiteres als Alkoholgährungspilze charakterisiert werden können.

Wenn wir das Verhältnis der obengenannten Pilze gegenüber der Industrie betrachten, so fällt es sogleich in die Augen, dass man nur unter der Gattung Saccharomyces Arten findet, welche die Maltose schnell und kräftig vergähren. Die Brauereien und Brennereien müssen daher ihre Hefe unter den echten Saccharomyceten suchen. Die Nicht-Saccharomyceten, deren weitaus überwiegende Mehrzahl die Maltose nicht vergähren, werden schwerlich dazu gelangen, eine hervorragende Rolle in den obgedachten Industriezweigen zu spielen; dagegen werden sie bei der Darstellung von Trauben-, Beeren- und Obstweinen Anwendung finden können, da mehrere der genannten Arten

in Dextrose- und Invertzuckerlösungen eine ebenso kräftige Fermentwirksamkeit wie die Saccharomyceten ausüben können.

Dass immer eine Auswahl der geeigneten Art getroffen werden muss, geht aus der obigen Zusammenstellung deutlich hervor.

Für die analytische Chemie haben diese Verhältnisse der verschiedenen Sprosspilz-Arten eine besondere Bedeutung, wenn die Aufgabe vorliegt, solche Lösungen zu untersuchen, die mehrere verschiedene Zuckerarten enthalten. *Hansen* sprach namentlich die Ansicht aus, dass man auf diesem Wege zu einer genaueren quantitativen Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten der Würze gelangen sollte. In neuerer Zeit haben mehrere Chemiker sich mit dieser Aufgabe beschäftigt; eine eigentliche Lösung davon ist jedoch noch nicht erreicht.

Durch die Entdeckung der Isomaltose, von *C. J. Lintner jun.*, wurde dem Studium über die Zusammensetzung der Würze eine neue Bahn eröffnet, sowie diese Untersuchungen auch für das tiefere Verständnis des Gährungsprozesses eine grosse Bedeutung erhalten werden.

In der neuesten Zeit hat man auch eifrig angefangen, in der Milch nach Sprosspilzen zu suchen. Von *Grotenfelt* wurde hier ein Saccharomyces, von *Duclaux*, *Adametz*, *Kayser* und *Beyerinck* verschiedene Nichtsaccharomyceten entdeckt; sie spalten alle den Milchzucker. In den Brauereien wurden sie bisher vergebens gesucht."

In all diesen Fällen (vorderhand mit Ausnahme der eigentümlichen Wirkung der Monilia) beruht die Thatsache, dass eine bestimmte Hefeart das eine Polysaccharid vergährt, das andere nicht, darauf, dass dieselbe eben ein ganz bestimmtes Ferment (Enzym) enthält, das gerade das eine „vergährbare" Polysaccharid in vergährbare Monosaccharide spaltet, das andere nicht.

E. Fischer trat dieser Frage näher und prüfte die Wirkung verschiedener reiner Hefen auf die stereoisomeren Zuckerarten. Er kam zunächst zum Schlusse, dass die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens (dem optisch aktiven Eiweiss) nur in die Zuckerarten eingreifen und gährungserregend wirken können, deren Geometrie nicht zuweit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht. Dann sagt er, diese stereochemische Auffassung musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es möglich war, ähnliche Verschiedenheiten auch bei den vom Organismus abtrennbaren Fermenten, den sog. Enzymen, festzustellen. Es gelang ihm auch bei den Fermenten, resp. an Fermentauszügen analoges Verhalten festzustellen. Er konstatierte dann weiter, dass diejenigen Hefen, die Saccharose und Maltose vergähren, neben Invertin, dem Saccharose invertierenden Ferment, noch eine Glycase

(„Hefeglycase") als Maltose invertierendes Ferment besitzen. „Milchzuckerhefe" enthält eine den Milchzucker invertierende Lactase neben einem Invertin; die Kefirkörner enthalten eine „Kefirlactase". Schizo-Saccharomyces octosporus, der nach *Beyerinck* zwar die Maltose, aber nicht die Saccharose vergährt, enthält zwar eine Glycase, aber kein Invertin; Saccharomyces Marxianus, welcher umgekehrt Saccharose, dagegen nicht Maltose vergährt, enthält Invertin, aber keine Glycase.

Diese Fermente sind es, welche die Polysaccharide in Monosaccharide zerlegen; die Monosaccharide werden dann von der Hefe vergohren und in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt.

Die „Kulturhefen" vergähren Rohrzucker, Maltose, Isomaltose, Dextrose, Levulose, nicht aber Milchzucker. — Am raschesten wird Dextrose vergohren, weit langsamer die Levulose, am langsamsten die Isomaltose.

Bei solchen, durch reine Hefen veranlassten Gährungen treten neben obigen Hauptprodukten noch in geringer Menge Glycerin und Bernsteinsäure auf. Nach den Gleichungen:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2$$

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 4C^2H^6O + 4CO^2$$

wären auf 100 T. $C^6H^{12}O^6$ 51,11 T. C^2H^6O und 48,89 T. CO^2, auf 100 T. $C^{12}H^{22}O^{11}$ 53,80 T. C^2H^6O und 51,46 T. CO^2 zu erwarten; erhalten werden immer einige Prozente weniger, da ein kleiner Teil des Zuckers, wie erwähnt, unter Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure zerfällt und ausserdem etwa 1 % desselben zur Vermehrung der Hefesubstanz verbraucht wird. Nach *Pasteur* zerfallen etwa 95 % des Zuckers im Sinne obiger Gleichung. Er giebt als Mittelzahlen

48,4 %	Alkohol
46,6 „	Kohlensäure
3,3 „	Glycerin (2,5—3,6 %)
0,6 „	Bernsteinsäure
1,1 „	Hefesubstanz (und Fuselöle).

Jodlbauer fand für

Rohrzucker	51,11 %	Alkohol	49,03 %	Kohlensäure
Maltose (wasserfrei) .	51,08 „	„	49,04 „	„
Dextrose	48,67 „	„	46,54 „	„

Gehen wir nun zur Besprechung der chemischen Zusammensetzung, der Ernährung und des Verhaltens gegen die Zuckerlösungen über, so wäre zunächst anzuführen, dass nach *Nägeli* und *Loew* die Hefe etwa folgende Zusammensetzung besitzt:

Cellulose und Pflanzenschleim	37 %	
Proteinstoffe, gewöhnliche	36 „	47 %
„ leicht zersetzliche, dem Glutencaseïn ähnliche	9 „	
Pepton	2 „	
Fett	5 „	
Asche	7 „	
Extraktivstoffe etc.	4 „	
	100 %	

Da jedoch die Zusammensetzung nach Alter, Ernährung etc. sehr schwankt, sind diese Zahlen nur als ungefähres Bild aufzufassen. Der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen wird z. B. mit 50—60 % angegeben, davon wieder 86—89 % Eiweissstoffe. Auch Nucleïn ist vorhanden. Die Cellulose stimmt nicht mit der gewöhnlichen überein; im Innern der Zelle finden sich auch Dextran und Glycogen. Der Aschengehalt schwankt zwischen 3 und 7 %, vorwiegend bestehend aus Phosphorsäure und Kali neben Kalk und Magnesia.

Zu ihrer Ernährung bedarf die Hefe also neben Zucker noch stickstoffhaltige und mineralische Substanzen. Dass etwa 1 % des der Gährung unterliegenden Zuckers zur Neubildung der Hefezellen verbraucht wird, haben wir oben gesehen. Von stickstoffhaltigen Substanzen kommen Peptone, Amide und Ammonsalze in Betracht; von mineralischen Stoffen sind Kali und Phosphorsäure unentbehrlich, wohl auch Magnesiumsulfat.

In Betracht kommen bei der Gährung ausser Hefemenge und Nährstoffverhältnis noch Konzentration der zu vergährenden Zuckerlösung und Temperatur. Das Optimum der Temperatur ist 30—35°, unter und über dieser Temperatur verzögert sich die Gährung, bei 50° verliert die Hefe die Gährfähigkeit; bei 70° wird sie getötet; Gefrieren tötet sie nicht. 4—8 %ige Zuckerlösungen vergähren am besten; bei höherer und niedrerer Konzentration verzögert sich die Gährung; bei 30 % ist die Vergährung unvollständig. Der entstandene Alkohol beeinträchtigt von einer gewissen Konzentration ab die Gährung: bei 15 Vol. % Alkohol wird die Gährung, bei 10 Vol. % das Wachstum der Hefe aufgehoben. Luftzufuhr befördert die Vermehrung der Hefe, wahrscheinlich auch die Gährthätigkeit.

Antiseptika begünstigen in kleinen Mengen die Gährung, in grösseren Mengen hemmen sie dieselbe. Säuren, besonders flüchtige Fettsäuren, die unter Umständen auftreten, sind in etwas grösseren Mengen gährungshemmend: am schädlichsten wirken Buttersäure und Capronsäure, dann kommen Propionsäure und Ameisensäure; weniger schädlich ist Essigsäure; von Milchsäure sind

erheblich grössere Mengen erforderlich. Sehr geringe Säuremengen können fördernd wirken.

Grosse Bedeutung haben in neuerer Zeit die Fluorwasserstoffsäure und deren Alkalisalze für die Gährung als Antiseptika zur Unterdrückung der Nebengährungen (Spaltpilzgährungen) erlangt; ihre Anwendung wurde zuerst von *Effront* empfohlen (5—15 mg FlH auf 100 cc Maische). *Effront* beobachtete, dass Hefe, welche durch 300 mg $FlNH^4$ auf 100 cc Würze geschwächt wurde, in Würze ohne Zusatz wieder normale Entwicklung und Gährthätigkeit zeigte, während Spaltpilze hiebei völlig vernichtet waren; dies würde für die Hefereinzucht in den Spiritusfabriken in Betracht kommen.

Spaltpilzgährungen. Die Spaltpilze oder Bakterien sind die kleinsten Organismen, die wir kennen, nur mit guten Mikroskopen sichtbar und zu unterscheiden. Sie vermehren sich durch Teilung oder Spaltung der Zellen. Gewöhnlich zerfällt der Pilz in 2 Hälften, die bei genügender Nahrungszufuhr rasch wachsen und sich wieder teilen. Bei 20mal wiederholter Teilung beträgt die Nachkommenschaft eines einzigen Spaltpilzes schon über 1 Million Individuen, und diese Vermehrung erfolgt in kürzester Zeit. Sie sind überall verbreitet, in Wasser, Luft und Boden und werden durch Wind und Wasser überall hin geschleppt. Die zymogenen Pilze sind Erreger von Gährungs- und Fäulniserscheinungen, die pathogenen werden als Urheber, resp. Ueberträger der Infektionskrankheiten betrachtet; die chromogenen Bakterien erzeugen Farbstoffe. Die einen färben Brot und Aehnliches rot, die andern Milch blau etc. Auch Leuchtbakterien sind bekannt; sie bewirken z. B., dass in manchen Kellern Fleisch im Dunkeln leuchtet. In der Ackerkrume besorgen Bakterien die Ueberführung der organischen Stickstoffsubstanzen und des Ammoniaks in Salpetersäure.

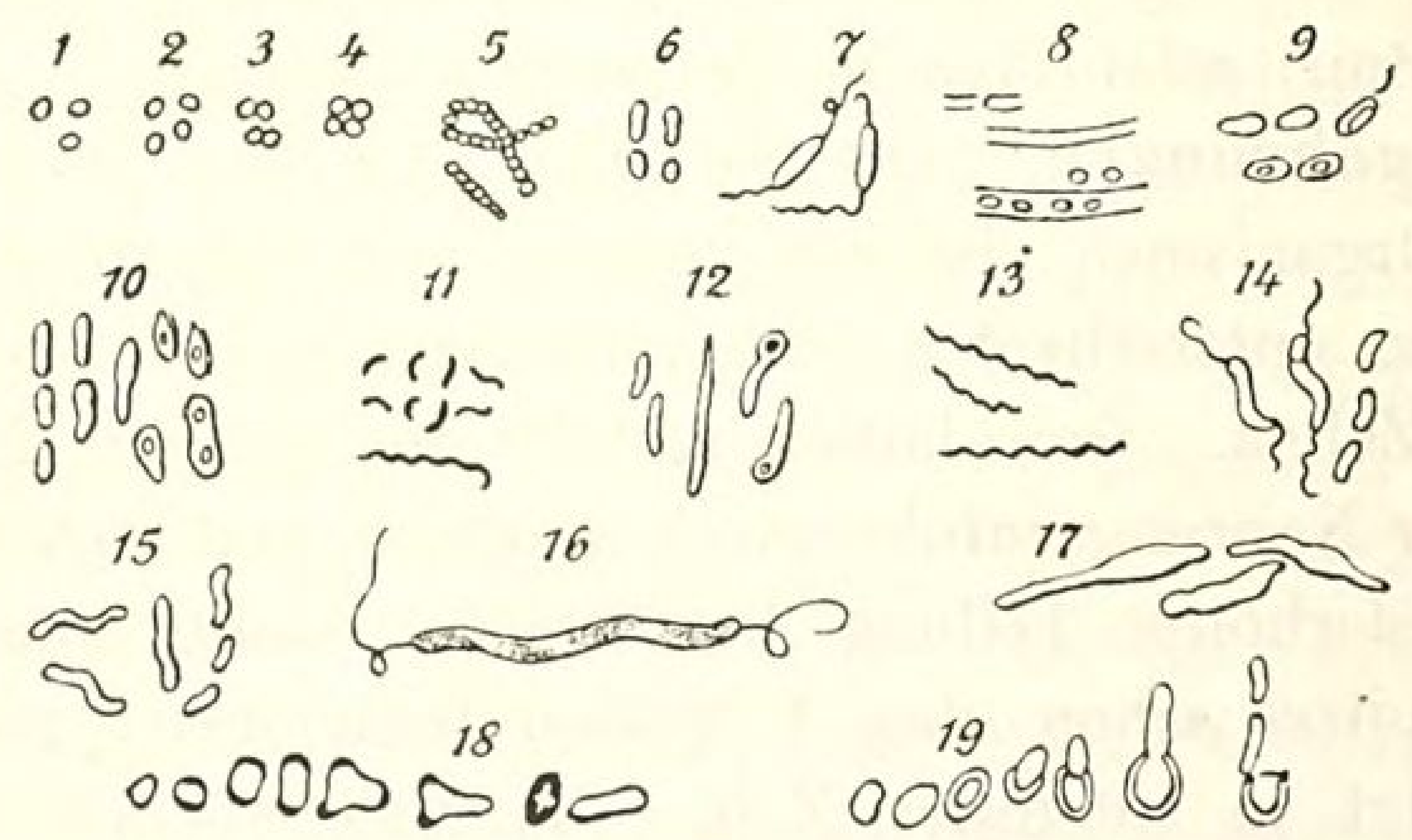
Sie werden zunächst nach den verschiedenen Wuchsformen unterschieden (vgl. Fig. 151; *Lintner, Handb. d. landw. Gewerbe*, nach *Koch*, *Prazmowski* und *Hueppe*). Es sind 1—5 Kokkenformen, 6—10 Stäbchenformen, 11—16 Schraubenformen, 17 Involutionsformen, 18—19 keimende Sporen. Bei den Kokken werden nach der Grösse Mikro- und Makrokokken unterschieden. Die Kokkenform geht allmählich in die der Kurzstäbchen (Bakterien 6, 7, 9) über; lange Stäbchen bezeichnet man als Bacillen (8). Sind diese in der Mitte erweitert und an den Enden zugespitzt, so tritt die Clostridiumform (10) auf. Die Stäbchenform geht dann endlich in die Fädchenform (11—16; Vibrio, Spirillum, Spirochaete etc.) über. Da aber ein und dieselbe Art in verschiedenen

Formen auftreten kann, sind auch andere, besonders physiologische Merkmale für die Unterscheidung beizuziehen.

Sie bedürfen Nährstoffe, wie die Hefen; manche brauchen Sauerstoff, andere nicht; sie sind empfindlicher gegen Antiseptika etc. als die Hefen, gegen Wärme und Kälte dagegen meist unempfindlicher. Durch Erhitzen im Dampfstrom von 100° werden sie getötet.

Im Brauerei- und Brennereibetrieb sucht man ihr Auftreten und die durch sie bewirkten unliebsamen Gährungen möglichst

Fig. 151.



hintanzuhalten. Milchsäuregährung benutzt man bei der Kunsthefebereitung; Essiggährung bei Darstellung von Essigsäure aus Alkohol. Auch bei der Käsebereitung (vgl. pag. 650) spielen Bakterien ihre Rolle.

Milchsäuregährung. Die Fähigkeit, aus Zuckerarten Milchsäure nach $C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3$ zu erzeugen, kommt verschiedenen Spaltpilzen, z. B. dem Bacillus acidi lactici, zu; neben Milchsäure entstehen Kohlensäure und (vielleicht je nach der Art des Spaltpilzes) auch andere Körper (Alkohol, Mannit). Milchsäurebakterien sind überall in der Luft anwesend und siedeln sich auf geeigneten Nährsubstraten an; nur grösste Reinlichkeit in Brennerei und Brauerei (Beseitigung aller Abfälle etc.) kann gegen sie schützen. Das Milchsäureferment der Hefemaische stellt kurze Stäbchen vor, die häufig zu mehreren aneinander gereiht sind. Das Optimum der Temperatur für seine Entwickelung und Wirksamkeit liegt bei 40—50°; die gebildete Milchsäure selbst ist ihm schädlich und hebt seine Wirksamkeit (bei etwa 1 %) auf. Will man deshalb durch Gährung grössere Mengen der Säure erzielen, so ist durch Zusatz von kohlens. Calcium für stetige Neutralisation zu sorgen.

Buttersäuregährung. Die Buttersäuregährung, die in den Gährungsgewerben (wegen des Einflusses der Buttersäure auf

die Hefewirkung, s. o.) sehr gefürchtet ist, kann gleichfalls, wie es scheint, durch verschiedene Spaltpilze erregt werden. Buttersäurepilze sind in der Natur sehr verbreitet, sie finden sich z. B. auch in den nassfaulen Kartoffeln. Sie zersetzen den Zucker und bilden nach

$$C^6H^{12}O^6 = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + 2H^2$$

neben Buttersäure Kohlensäure und Wasserstoff; führen auch Milchsäure in Buttersäure über. *Prazmowski* hat einen Buttersäurepilz als Clostridium butyricum beschrieben; auch andere Arten werden angeführt.

Essiggährung. Essigsäure, die sich in Spuren fast immer in gegohrenen Flüssigkeiten findet, entsteht aus Alkohol durch die Thätigkeit des Essigpilzes unter Uebertragung des Sauerstoffs der Luft nach

$$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O.$$

Nach *Hansen* tritt er in langen Ketten mit stundenglasartigen Gliedern auf, teils als Bakterien und Bacillus, teils mit ausgebuchteten Formen. Auf Bier und anderen gegohrenen Flüssigkeiten bildet er eine Haut (Mycoderma aceti oder Pastorianum). *Hansen* unterscheidet zwei Arten von Mycoderma aceti; die eine wird durch Jod gelb gefärbt, die andere blau. Das Optimum der Temperatur für die Essigbildung ist 33°.

Sonstige Gährungen. Als Säurebildner wirken in gährenden Flüssigkeiten auch die Sarcinaorganismen, teils einzeln als Mikrokokken, teils zu zweien oder vieren gruppiert, teils perlschnurartig auftretend. — Bei der schleimigen Gährung entsteht aus Zucker Dextran und Mannit. Durch den „Froschlaichpilz“, Leuconostoc mesenterioides, werden unter Umständen in Rübensäften froschlaichartige Schleimmassen gebildet. Das Zäh- und Langwerden des Weines beruht auf Pilzwirkung; auch andere Weinkrankheiten sind auf Pilzwirkung zurückzuführen (vgl. später!). Die bei der Kefirbereitung verwendeten Kefirkörner enthalten neben Saccharomyceten Spaltpilze; daher Gährung des Milchzuckers und Milchsäurebildung. — Schliesslich wäre noch der Salpetersäuregährung der Rübenmelasse zu erwähnen, bei der durch Bakterienwirkung Reduktion der Nitrate unter Entwicklung von Stickoxyd eintritt.

Fäulnis und Verwesung. Unter Fäulnis versteht man die Zersetzungen, welche die abgestorbenen, dem Haushalte der lebenden Natur entzogenen Körper erleiden bis zur Zurückführung in anorganische Stoffe. Zuweilen unterscheidet man zwischen Fäulnis tierischer Stoffe oder Fäulnis im engeren Sinne und Fäulnis vegetabilischer Stoffe oder Vermoderung. Bei der tierischen Fäulnis wird das zerstörte Objekt (zuweilen unter vorübergehendem Auftreten giftiger Stoffe der sog. Ptomaine etc.) zunächst in jauchige Massen übergeführt, treten

übelreichende Gase auf (Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc.), bei der Vermoderung zerfällt die Substanz in Humus, in der Regel ohne Auftreten übelriechender Gase. Die Fäulnisgährung wird durch Bakterien bewirkt, besonders Bacterium termo, bei der Vermoderung sind ausser Bakterien Schimmelpilze beteiligt.

Die Schimmelpilze bestehen aus verzweigten, gegliederten oder ungegliederten vegetativen Fäden (Mycelien), vielfach verzweigt und sehr zart. Sie vermehren sich entweder durch Zerfall in kurze Glieder (Gonidien) oder durch Hervorwachsen von Fruchtträgern und Abschnürung von Sporen (Conidien). Sie besitzen vielfach bestimmte Zahlen von Verwandlungen (Formänderungen). Sie sind es, welche die im Allgemeinen als Verwesung bezeichneten Veränderungen bedingen; diese gehen im Allgemeinen langsam vor sich. Schimmelnde Speisen verderben und nehmen unangenehmen, zuweilen bittern Geschmack an. Die Schimmelpilze bilden in feuchten, dumpfen Räumen graue, grünliche, bläuliche Kolonien auf Früchten, Brot etc.

Zu erwähnen sind zunächst Penicillium und Aspergillus; sie wirken oxydierend, invertierend, saccharifizierend, peptonisierend; erzeugen auch Farbstoffe. Technisch von Bedeutung ist der Aspergillus Oryzae, der bei der Bereitung des japanischen Reisweins mittelst der Kojimasse die Rolle der Diastase des Malzes spielt, dann Citromyces Pfefferianus und glaber, der durch Gährung aus Zucker Citronensäure erzeugt und neuerdings zu fabrikmässiger Gewinnung dieser Säure verwertet wird. Dann wäre noch bezüglich der Mucorarten zu erwähnen, dass, wenn man einen der auf der Oberfläche vegetierenden Mycelfäden in zuckerhaltige Nährlösungen eintaucht, er in kugelige Zellen zerfällt; diese sog. „Kugelhefen“ vermehren sich dann durch Sprossung und bewirken eine wirkliche Alkoholgährung unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure.

Litteratur: *Lintner*, Handbuch d. landw. Gewerbe. — *Jörgensen*, Mikroorganismen der Gährungsindustrie. — *Nägeli*, Theorie der Gährung.

WEIN.

Einleitung. Die Bereitung des W e i n e s, dieses durch alkoholische Gährung des Traubensaftes entstehenden Getränkes, wurde schon im Altertum wesentlich in derselben Weise wie heute ausgeführt. Die Gährung des Saftes erfolgt von selbst und erfordert keine solche Vorbereitungen wie bei Bier und Spiritus, wo ja bei Verwendung von stärkemehlhaltigen Rohstoffen der zu vergährende Zucker erst aus der Stärke hergestellt werden muss. Beim Wein ist für die Beschaffenheit hauptsächlich die Güte des Traubensaftes, des Mostes, entscheidend, und diese wiederum hängt von Lage, Bodenart, Witterung und Traubensorte ab: es ist die Kultur der Rebe von grösserem Einflusse, als die Leitung der Gährung.

Woher die R e b e, vitis vinifera, stammt, wissen wir nicht; sie ist in kultiviertem und verwildertem Zustande in allen Weltteilen verbreitet. Sie bedarf eines phosphorsäure- und kalireichen Bodens, resp. entsprechender Düngung und dann bei mässiger Feuchtigkeit während der Fruchtreife viel Sonnenschein: ein kurzer und kalter Sommer ist nachteiliger, als ein strenger Winter. Während des R e i f e n s der T r a u b e schwindet zunächst der zuerst grosse Gerbstoffgehalt und es tritt Zucker auf neben Weinsäure und Aepfelsäure. Beim Weichwerden der Beeren nimmt der Zucker (durch Einwanderung aus den Blättern) zu. Zur Zeit der Reife sind Dextrose und Levulose annähernd in gleicher Menge vorhanden; die freie Weinsäure ist in Weinstein übergegangen, die Aepfelsäure fast ganz verschwunden. Nach völliger Reife kann am Stocke, veranlasst durch einen Pilz, Botrytis cinerea, E d e l f ä u l e der Trauben eintreten; es findet bei Konzentration des Saftes durch vermehrte Verdunstung Abnahme des Säuregehaltes statt; der Pilz ver-

zehrt mehr Säure, als Zucker. Bei kalter und nasser Witterung kann auch Sauerfäule eintreten: am Stocke tritt in Folge des Platzens der Trauben und des Eindringens von Hefesporen Gährung ein, wodurch Zucker schwindet und die Säure mehr hervortritt. — Auch Krankheiten ist der Weinstock unterworfen: Mehlthau, durch den Pilz Oidium Tuckeri hervorgerufen; Blattfallkrankheit, durch den Pilz Peronospora viticola bedingt; die Reblauskrankheit, verursacht durch eine Wurzellaus, Phylloxera vastatrix. Dann befällt auch der Sauerwurm, die Raupe eines Schmetterlings (Tortrix uvana) die Trauben. Grosse Verheerungen hat die Reblaus verursacht, die besonders den französischen und ungarischen Weinbau geschädigt hat, während Deutschland bis jetzt weniger Schaden erlitt.

Den meisten Wein produziert Frankreich mit einem Durchschnitt von ca. 30 Mill. Hektoliter; dann kommen Italien und Spanien, Oesterreich-Ungarn. Deutschland produzierte 1890 4½ Mill. Hektoliter.

Mostbereitung. Ist die Traube weich, die Haut derselben dünn und durchscheinend, so beginnt die Ernte, die Traubenlese. Zur Mostbereitung werden dann die Trauben, mit den Kämmen oder abgebeert, zerdrückt und die zerdrückte Masse gekeltert, d. h. durch Pressen der Saft von Hülsen und Kämmen getrennt. Hiebei keltert man entweder sofort oder lässt, zur Extraktion von Bouquetstoffen aus den Hülsen, vorher die zerdrückte Masse (Maische) einige Tage lang stehen. Will man aus blauen Trauben Rotwein (Rotherbst) keltern, so bleibt der Saft bis nach der Hauptgährung über den Hülsen stehen: Der dem Gerbstoffe verwandte rote Farbstoff der Hülsen wird nur von säurehaltigem Alkohol, also während der Gährung, allmählich gelöst; bei direkter Kelterung würde man, da der Saft an und für sich farblos ist, Weisswein (Weissherbst) erhalten. Dabei gelangen auch aus den Kernen, Kämmen etc. grössere Mengen von Gerbsäure in den Rotwein.

Die Zusammensetzung des Mostes schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, beim Zucker z. B. etwa zwischen 12—30 %. Es sind vorhanden: Zuckerarten: Dextrose und Levulose (12—30 %), sodann Inosit. Säuren: Weinsäure, frei nicht oder nur in geringer Menge, hauptsächlich als saures Kaliumsalz (Weinstein), sowie als Calciumsalz vorhanden. Aepfelsäure, besonders in geringeren Jahrgängen; auch Oxalsäure wurde (1871) gefunden. Eiweissartige Körper und andere stickstoffhaltige Verbindungen. Mineralstoffe: namentlich Kali, Kalk, Magnesia; Phosphorsäure, Schwefelsäure.

Gährung. Der gekelterte Most wird nun der Gährung unterworfen. Diese erfolgt als spontane Gährung, d. h. aus der Luft gelangen auf die Trauben oder in den Most Hefen (Saccharomyces ellipsoideus, S. apiculatus, S. exiguus etc.), die sich in der gährenden Flüssigkeit vermehren. Die Verwendung gezüchteter, reiner Hefe wird indessen angestrebt, um reinere Gährungen zu erzielen. Der Most unterliegt der Gährung in Fässern, die Rotweinmaische zuerst in Bottichen. Wir haben hiebei zu unterscheiden zwischen der Haupt- und der Nachgährung. Die Hauptgährung ist entweder Obergährung (bei 15—20°) oder Untergährung (bei 5—15°); erstere dauert 3—8, letztere 10 bis 30 Tage. Bei Rotweingährung werden die Hülsen durch die aufsteigende Kohlensäure in die Höhe getrieben; es entsteht dann, wenn sie über die Flüssigkeit herausragen, Gefahr der Ansiedelung von Essigbakterien, resp. der Bildung eines Essigstiches, wogegen durch Durcharbeiten und Hinunterarbeiten des „Hutes“ angekämpft werden muss. Der halb gegohrene Wein ist der sog. Federweisse.

Ist die erste stürmische Hauptgährung vorbei, so folgt die stille Nachgährung oder Jungweingährung, zu welcher der Weisswein in andere Fässer „abgestochen“, der Rotwein aus den Bottichen von den Trestern weg in Fässer gefüllt wird und bei welcher sich Hefe, Weinstein und Unreinigkeiten als „Fassgeläger“ auf dem Boden des Fasses sammeln. (Weinstein ist in Alkohol schwer löslich, wird also zum Teil abgeschieden. — Die Gährung kann, um Zucker unvergohren zu erhalten, durch Zusatz von Alkohol unterbrochen werden; auch starkes Schwefeln der Fässer wirkt ähnlich, schützt auch gegen Bakterienwirkung.) Ist der Jungwein klar geworden, so wird er zum zweiten Male abgestochen und kommt nun in die Periode der Lagergährung, in der die Fässer (der Verdunstung durch die Poren des Fasses halber) von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden müssen. Es würden sich sonst dort, wo der Wein mit der Luft in Berührung steht, Bakterien (z. B. die Essigsäurebakterie) ansiedeln. Dichte Fässer, aus Cement z. B., wie sie für die Hauptgährung verwendet werden können, sind für die Nachgährung und Lagergährung nicht geeignet. Es muss während der Nach- und Lagergährung Luft durch die Fasswandung eindringen können, wenn der Wein durch Fällung der Eiweissstoffe etc. klar werden und sich der Geschmack des Weines entwickeln soll. Die bei der Gährung in geringer Menge entstehenden Fuselöle gehen in Säuren über, die dann mit den Alkoholen wieder Ester bilden, welche den charakteristischen Geruch und Geschmack (das Bouquet) bedingen.

Zu völliger Klärung wird der Wein „geschönt“. Für Weisswein verwendet man Hausenblase, Gelatine, Eiweiss etc., die mit der Gerbsäure Niederschläge bilden; für Rotwein bedient man sich der spanischen Erde oder des Kaolins, in Frankreich auch des gebrannten Gipses. In letzterem Falle wird durch Umsetzung zwischen Gips und Weinstein der Gehalt des Weines an Sulfaten ($KHSO^4$) beträchtlich erhöht. Statt zu schönen kann man auch filtrieren, wofür eigene Apparate erdacht wurden.

Nach 1—2 Jahren, oft auch später, während welcher Zeit er öfters abgestochen wird, ist der Wein reif und kann auf Flaschen gefüllt werden. Seine Güte nimmt auch hier noch zu; bei zu langem Liegen dagegen nimmt sie wieder ab: zu alter Wein schmeckt ölig, sauer.

Wein. Betrachten wir nun zunächst die Zusammensetzung des Weines. Bei der Gährung wird der Zucker zum grössten Teile zersetzt, in Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure etc. übergeführt. Die Hauptbestandteile des Weines sind also: Alkohol, etwa 6—12 % (neben Aethylalkohol entstehen bei der Gährung auch geringe Mengen seiner Homologen). — Zucker; findet sich in grösserer Menge nur in Ausleseweinen guter Jahrgänge (2—8 % und mehr). Solche Ausleseweine, bei denen der entstandene Alkohol wegen seiner Menge die Gährung aufgehoben hat, drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links; sie enthalten nämlich hauptsächlich Levulose, da diese der Gährung länger wiedersteht, als die Dextrose. Der Inosit des Mostes findet sich unverändert im Wein wieder. — Säuren: Weinsäure und Aepfelsäure: erstere findet sich im Weine in etwas geringerer Menge als im Moste, da durch die Zunahme des Alkoholgehaltes ein Teil ihrer Salze abgeschieden wurde. Die freie Aepfelsäure dagegen bleibt in Lösung. Essigsäure in geringer Menge; Bernsteinsäure (1 bis 1,5 ‰); Gerbsäure. — Glycerin, etwa zwischen 6—9 ‰. — Eiweissartige Stoffe: sie werden grösstenteils mit der Hefe abgeschieden, doch enthalten alle Weine dieselben noch in geringer Menge. — Farbstoffe, den Gerbsäuren verwandt, beim Rotwein aus den Hülsen stammend. — Aetherarten in geringer Menge; bedingen Bouquet und Aroma. — Aschenbestandteile, darunter besonders Kali und Phosphorsäure.

„Mit Ausnahme der feinen, sehr teuren Ausleseweine“, sagt *Neubauer:* „schwanken die wichtigsten Weinbestandteile bei unsern Weinen, je nach dem Jahrgange, etwa in folgenden Grenzen:

Alkohol	60—120 ‰
Freie Säure	5—6 „

Glycerin		6—9 ‰
Bernsteinsäure		1—1,5 „
Mineralstoffe		1,6—2,5 „

Abgesehen vom Bouquet etc. ist der Wert der Weine hauptsächlich abhängig von dem Verhältnis zwischen Säure und Zucker. Dividieren wir den Gehalt des Mostes an Säure durch seinen Zuckergehalt, so bekommt man den sog. Säurecoefficienten und man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der Wein um so wertvoller wird, je kleiner dieser Bruch ausfällt. Im grossen Ganzen liefert ein Most mit 18—20 % Zucker und 5—7 ‰ Säure einen guten Wein. Möste mit 24—30 % Zucker und 5—6 ‰ Säure geben hochfeine Produkte, während dagegen Möste mit 12—18 ‰ Säure und nur 12—14 % Zucker nach beendigter Gährung kaum geniessbare Getränke liefern."

Weinkrankheiten. In Folge mangelhafter Reinlichkeit und nachlässiger Pflege des Weines kann derselbe Krankheiten unterliegen, die zum Teil als von Spaltpilzen herrührend erwiesen sind. Hieher gehören der Essigstich, das Zäh- und Langwerden, das Umschlagen, das Bitterwerden. Kahm (Kuhnen; Mycoderma vini) findet sich auf jungen, eiweissreichen, alkoholarmen Weinen. Das Braunwerden des Weines bei Berührung mit der Luft tritt bei Weinen ein, zu deren Bereitung getrocknete Beeren oder solche, die vom Sauerwurm befallen waren, benutzt wurden; das Schwarzwerden des Weines bei Luftzutritt ist auf Bildung von gerbsaurem Eisenoxyd (bei Säuremangel) zurückzuführen. Das Böcksern (Schwefelwasserstoffgeruch) kann eintreten, wenn Schwefelverbindungen im Weine reduziert werden; auch Zersetzung der am Boden lagernden Weinhefe soll diese Krankheit veranlassen.

Die Krankheiten lassen sich meist durch Umfüllen des Weines in geschwefelte Fässer, eventuell unter Alkoholzusatz heilen; um sie, besonders bei Weinen, die weiten Transport (über See) aushalten sollen, zu verhüten, die Weine zu konservieren, pasteurisiert man die letzteren, d. h. erwärmt sie in Flaschen oder in den Fässern auf ca. 60°, um die Wirkung der Spaltpilze aufzuheben oder mindestens genügend abzuschwächen. Auch das bei Weissweinen übliche Schwefeln der Fässer durch „Einbrennen" mit Schwefel wirkt durch die dabei gebildete schweflige Säure konservierend. Die Verwendung von Salicylsäure, Borsäure etc. ist zu beanstanden.

Weinverbesserung. Geringe Weine werden vielfach verbessert, um sie in besser mundende Getränke überzuführen, wobei meist Zucker verwendet wird.

Von den hier in Frage kommenden Verfahren sind erlaubt (innerhalb gewisser gesetzlich festgesetzter Grenzen, d. h. wenn mit der Verbesserung keine zu grosse Vermehrung verbunden ist) das Chaptalisieren und das Gallisieren. Ersteres, von *Chaptal* eingeführt, besteht darin, den übermässigen Säuregehalt des Mostes durch Zusatz von kohlens. Kalk (Marmorstaub) abzustumpfen und den Zuckergehalt durch Zusatz von reinem Rohrzucker zu erhöhen. Dieser wird bei der Gährung invertiert, zerfällt in die im Weine normal vorhandenen Zucker, Dextrose und Levulose, die dann vergohren werden. Das andere Verfahren, das von *Gall* in die Praxis eingeführt wurde, beruht auf Verminderung des Säuregehaltes eines Mostes durch Verdünnung mit Wasser und Zusatz von Zucker (urspr. unreiner Traubenzucker!), beides bis zu einem Normalgehalt, und schliesst meist eine erhebliche Vermehrung der Quantität ein.

Als „Weine" kurzweg dürfen jedoch die nach den folgenden Verfahren hergestellten Produkte nicht verkauft werden, sondern sie sind als „Tresterwein", „Rosinenwein" u. s. w. zu bezeichnen. Hierher gehört zunächst das von *Pétiot* eingeführte Petiotisieren, bei dem man die ausgepressten Trester mit Zuckerwasser, eventuell immer wieder, bis zu fünf Aufgüssen, vergähren lässt, wodurch die Menge des Weines ganz erheblich vergrössert wird. Dann gehören hieher die Gewinnung von Weinen durch Aufguss von Zuckerwasser auf Hefe, Vergährenlassen von Rosinen (getrockneten Traubenbeeren) mit Wasser, Zusatz von Gummi etc. zur Erhöhung des Extraktgehaltes und besonders Herstellung von Wein auf „kaltem Wege" unter Verwendung von Säuren und Bouquetessenzen.

Erlaubt ist der Zusatz von Rosinen bei Herstellung solcher Weine, die als „Dessertweine" (Süssweine, Südweine) ausländischen Ursprunges in den Handel gebracht werden. Verboten ist ferner übermässiger Spritzusatz, Zusatz von Glycerin, Salicylsäure, Borsäure, Verwendung von unreinem Sprit, unreinem Stärkezucker, Theerfarbstoffen etc.

Untersuchung von Most und Wein. Bei Untersuchung der Möste bezüglich ihres Handelswertes und Beurteilung des daraus zu erzielenden Produktes kommen hauptsächlich Zucker- und Säuregehalt in Betracht. Die Ermittelung des Zuckergehaltes erfolgt durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes, der Grade Oechsle mittelst der *Oechsle'*schen Mostwage (63° z. B. = 1,063 spez. G.) bei richtiger Temperatur (15°); doch ist hiebei selbstverständlich der Säuregehalt, der ja auch das spezifische Gewicht erhöht, zu berücksichtigen.

Zur Untersuchung des Weines sind die durch Vereinbarung und Reichsvorschrift festgestellten Methoden zu benutzen; es ist hier nicht

ausführlich darauf einzugehen, doch sei Folgendes angeführt: Der Alkohol wird bestimmt durch Destillation und Ermittelung des spezif. Gewichtes des Destillates. Den Extraktgehalt, die Menge des Trockenrückstandes, ermittelt man durch Verdampfen und Trocknen bei bestimmter Temperatur, Zucker mittelst *Fehling*'scher Lösung (mass- oder besser gewichtsanalytisch; die Säuren durch Titration etc. Die Ermittelung der Polarisation (sowie die Zuckerbestimmung) gestatten eventuell Erkennung einer Zuckerung; die Glycerinbestimmung kann zum Nachweise einer Spritung oder eines Glycerinzusatzes führen. Alle diese Bestimmungen müssen, wenn verschiedene Untersucher übereinstimmende Resultate erzielen sollen, genau nach den sorgfältig und mit Berücksichtigung aller Umstände festgestellten Reichsvorschriften ausgeführt werden: für die Beurteilung sind die an normalen Weinen gemachten Erfahrungen massgebend.

Methoden zur Bestimmung des Farbstoffes besitzen wir nicht, da wir über den Farbstoff selbst sehr wenig wissen und er sehr veränderlich ist; auch sonstige Pflanzenfarbstoffe sind kaum nachzuweisen, dagegen leicht Teerfarbstoffe. Die Weinfarbstoffe („Oenocyanin") stammen meist nicht aus dem Safte, sondern aus den Hülsen der Beeren. Ueber die Bouquetstoffe endlich wissen wir gleichfalls noch herzlich wenig, da sie in den Weinen in sehr geringen Mengen vorkommen; teils sind sie, wie Muskateller- und Rieslingbouquet, schon in der Traube enthalten, teils entstehen sie bei der Gährung und Lagerung. (Es entstehen bei der Gährung neben Aethylalkohol ja auch homologe Alkohole; die Alkohole gehen z. T. in Säuren über und diese bilden dann mit dem Alkohol Ester. Auch Terpene sollen sich finden.)

Schaumweine. Schaumwein ist ein süsser, Zucker und komprimierte Kohlensäure enthaltender Wein, der ursprünglich nur in Frankreich (Champagne, daher die gebräuchliche Benennung „Champagner") hergestellt wurde, jetzt aber auch in Deutschland, Oesterreich und Italien erzeugt wird. Zu unterscheiden wären: der „ächte" Champagner, bei dem die Kohlensäure in der Flasche selbst durch Gährung erzeugt wurde, und der „künstliche" Champagner, in welchen die Kohlensäure eingepresst ist.

Zu Schaumweinen wählt man säurearme Möste, besonders „Weissherbst" (s. pag. 752), die man völlig vergähren lässt; den Jungwein zieht man klar ab und lässt ihn bis ins Frühjahr ausreifen. Dann wird dem geklärten Wein reinster Rohrzucker (ca. 2 %) zugesetzt, diese Mischung in starke Flaschen gefüllt und nun der Wein einer neuen

Gährung in der sorgfältig verkorkten Flasche überlassen. Bei dieser zweiten Gährung, die im warmen Keller verläuft, entsteht neben Alkohol die Kohlensäure, die im Weine zurückgehalten ihm die Eigenschaft des Schäumens beim Oeffnen verleiht. Die Kohlensäuremenge hängt natürlich von der Menge des vergohrenen Zuckers ab; sie übt in den Flaschen etwa einen Druck von 4—5 Atm. aus, weshalb die Flaschen auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Druck geprüft sein müssen; sie werden auf 20 Atm. geprüft. (Die Glasfabrikation liefert jetzt sehr gute Flaschen; in Folge dessen ist der „Bruch", der Verlust durch zersprengte Flaschen, ein viel geringerer geworden.)

Ist diese Flaschengährung nach 1—2 Jahren beendigt, so folgt das Degorgieren und Dosieren. Behufs des Degorgierens, d. h. der Entfernung der abgeschiedenen Hefe und des sonstigen Absatzes, werden die Flaschen, die während der Gährung horizontal gelagert waren, unter öfterem Umschwenken im kühleren Lagerkeller immer mehr gehoben, bis sie schliesslich auf dem Kopf stehen und der ganze „Trub" sich auf dem Korke gesammelt hat; nun wird einen Augenblick geöffnet und der Hefepropf herausgeschleudert. Hiebei findet auch sofort das Dosieren statt, d. h. der Zusatz einer gewissen Menge „Liqueur" (Zucker und aromatisierende Stoffe in Cognac gelöst), wodurch Geschmack und Stärke bestimmt (dosiert) werden. Dann wird wieder verkorkt und zum Versandt fertig gestellt.

Die Champagner enthalten neben 8—10 % Alkohol noch wechselnde Mengen unvergohrenen Zuckers; diese Menge wird, wie auch der Alkoholgehalt, nach dem Geschmack der Konsumenten geregelt. Die Kohlensäure wird von den Extraktivstoffen und dem Zucker ziemlich fest gebunden und entweicht deshalb nur in kleinen Blasen („Perlen"). (Wird der „Champagner" durch Einpressen von Kohlensäure hergestellt, so genügen 1—1½ Atm.; der natürliche Champagner hat 4—5 Atm. Druck.)

Obst- und Beerenweine; Milchwein. Nicht nur aus Trauben, sondern auch aus andern Beeren und Früchten lassen sich weinartige Getränke, die „Obst"- und „Beerenweine" herstellen, die freilich an Güte dem Traubenwein nicht gleichkommen. Der ausgepresste Saft wird, meist mit Zucker versetzt, der Gährung überlassen und im Grossen und Ganzen wie bei der Traubenweinbereitung weiter behandelt. Vielfach hergestellt wird Apfelwein, Johannisbeer- und Stachelbeerwein, dann Heidelbeerwein. Palmwein wird aus dem Saft der Zuckerpalme in den Tropen gewonnen.

Zu berühren wäre noch der „Milchwein" (Kefir), der ursprünglich im Kaukasus mit Hilfe der mehrfach erwähnten „Kefirknollen"

aus Milch hergestellt wurde und eine saure, Alkohol, Milchsäure und Kohlensäure enthaltende gegohrene Milch vorstellt. („Kumys“ ist ein von den russischen Steppenvölkern aus Stutenmilch erzeugtes ähnliches Getränk.)

Weinsäure; Citronensäure; Oxalsäure. Im Anschluss an den Wein soll hier die Weinsäure und damit zusammen auch Citronensäure und Oxalsäure besprochen werden.

Das Hauptmaterial zur Gewinnung der Weinsäure bildet der Weinstein, der sich bei der Gährung und beim Lagern des Weines mit Hefe zusammen als Fassgeläger abscheidet. Der rohe Weinstein, aus Kaliumbitartrat und Calciumtartrat bestehend, wird in etwas Salzsäure gelöst und kochend mit Kreide neutralisiert; es fällt Calciumtartrat, indem die Hälfte des Weinsteins sich nach

$$2C^4H^4O^6HK + CaCO^3 = C^4H^4O^6K^2 + C^4H^4O^6Ca + CO^2 + H^2O$$

umsetzt. Das gelöst bleibende neutrale Kaliumtartrat führt man dann durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlösliches Calciumtartrat über. Das Calciumtartrat wird schliesslich durch Schwefelsäure zerlegt und die vom Gips abfiltrierte Weinsäure durch Krystallisation gewonnen. Gereinigter Weinstein wird durch Umkrystallisieren rohen Weinsteins unter Zusatz von Tierkohle gewonnen. Verwendung findet die Weinsäure und ihre Salze (z. B. Bechweinstein) als Beizmittel für Färberei und Druckerei, dann in der Medizin.

Auch aus den Trestern lässt sich (nach dem Abdestillieren von Weinsprit und Cognacöl) durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure und Ueberführung der gelösten Weinsäure ins Calciumsalz u. s. w. Weinsäure gewinnen. (Trester, Hefe und Rebschösslinge liefern Rebschwarz.)

Citronensäure, zum grössten Teil in der Kattundruckerei, dann auch zu medizinischen Zwecken verbraucht, wird aus dem Safte der Citronen (unter Vermittelung des Kalksalzes) gewonnen. Dass sie neuerdings auch durch eine Schimmelpilzgährung aus Zucker dargestellt wird, ist bereits pag. 750 erwähnt.

Oxalsäure findet sich in der Natur besonders als saures Kaliumsalz (Sauerkleesalz; in Oxalis- und Rumexarten u. s. w.) und wurde früher auch aus diesem Salze gewonnen; technisch stellt man sie jetzt her durch Einwirkung schmelzender Alkalien auf Sägemehl. Sie findet Anwendung in der Kattundruckerei, als Aetzbeize in der Türkischrotfärberei, in der Woll- und Seidefärberei u. s. w.

Litteratur: *v. Babo,* Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft. — *Dahlen,* Die Weinbereitung. — *Nessler,* Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines.

BIER.

Einleitung. Bier wurde schon in sehr früher Zeit gebraut und getrunken; bereits *Tacitus* berichtet, dass er bei den alten Deutschen ein dem Wein einigermassen ähnliches, aus Gerste bereitetes Getränk angetroffen habe, auch *Plinius* berichtet Aehnliches von den Galliern und Spaniern. Nach *Diodor* soll *Osiris* etwa 2000 Jahre v. Chr. ein aus gemälzter Gerste bereitetes Bier in Aegypten eingeführt haben. Dass *Gambrinus (= Jan primus)* von Brabant das Bier erfunden habe, ruht natürlich auf schwachen Füssen; er erteilte nur Ende des 13. Jahrhunderts der Löwener Brauergilde gewisse Vorrechte.

Unter Bier sind (nach jetziger deutscher Auffassung) nur durch weinige Gährung ohne Destillation erzeugte und noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliche Getränke schlechthin aus Malz (Gerste), Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. (Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke dürfen nur unter anderen, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. Reisbier, verkauft werden.)

Bier ist dasjenige alkoholische Getränke, das in grösster Menge genossen wird. Im Jahre 1893—94 betrug in Deutschland der Konsum pro Kopf im norddeutschen Brausteuergebiete 86 l, in Bayern 264 l, in Württemberg 169 l, in Baden 102 l und in Elsass-Lothringen 56 l. Die Produktion betrug 1893—94

Brausteuergebiet	34 384 500 hl
Bayern	15 025 400 „
Württemberg	3 478 100 „
Baden	1 710 200 „
Elsass-Lothringen	907 400 „

Oesterreich produzierte 1893 17 511 664 hl, England 52 493 430 hl, Amerika (einschl. Südamerika) 49 292 430 hl, Belgien 9 538 917 hl,

Frankreich 8 937 750 hl, Russland 4 483 586 hl, übr. Länder 7 700 360 hl; die Weltproduktion war, da Deutschland in dieser Zusammenstellung mit 54 642 367 hl eingesetzt ist, gleich 204 600 390 hl. Die grössten Brauereien besitzen England und die Vereinigten Staaten von Nordamerika, dann kommen die österreichischen und deutschen Brauereien.

Da das Bier in solchen Mengen produziert und konsumiert wird, ist es ein günstiges Steuerobjekt, das in Deutschland nach fünf verschiedenen Arten in den angeführten Steuergebieten versteuert wird. Im norddeutschen Brausteuergebiet wird die Brausteuer von je 100 kg der nachgenannten, zur Bereitung von Bier verwendeten Stoffe erhoben: a) von Getreide (Malz, Schrot etc.), Reis (gemahlen und ungemahlen u. s. w.) und von grüner Stärke, d. h. von solcher, die mindestens 30 % Wasser enthält, mit 4 M.; b) von Stärke, Stärkemehl (mit Einschluss des Kartoffelmehls und Dextrins) sowie von Sirup aller Art mit 6 M.; c) von Zucker aller Art (Stärke-, Trauben- etc. Zucker), sowie von Zuckerauflösungen und endlich von allen anderen Malzsurrogaten und Biercouleur mit 8 M. Während hier die Verwendung von Surrogaten zulässig ist, bestimmt das Gesetz für Bayern: „Es ist verboten, zur Bereitung von Bier statt Malz (Darr- und Luftmalz) Stoffe irgendwelcher Art als Zusatz oder Ersatz, oder ungemälztes Getreide für sich, sowie mit ungemälztem Getreide vermischtes Malz zu verwenden. Zur Erzeugung von Braunbier darf nur aus Gerste bereitetes Malz verwendet werden." — und setzt dann die Steuersätze fest: „Von dem Hektoliter des zur Bier- oder Essigbereitung bestimmten, ungebrochenen Malzes ohne Unterscheidung zwischen trockenem und eingesprengtem Malze beträgt der Aerarialmalzaufschlag nach der in der Mühle vorgenommenen Abmessung 6 M.", wozu noch bei Verwendung grösserer Mengen in einer Betriebstätte progressive Zuschläge treten, während für Kleinbrauereien gewisse Erleichterungen gewährt sind. In Württemberg, wo Surrogate gestattet sind, beträgt gegenwärtig die Steuer 10 M. pro 100 kg. Baden besteuert nach dem Literinhalt des Braugefässes für jeden Sud (Kesselsteuer). Auch Elsass-Lothringen hat Kesselsteuer.

Giebt diese Zusammenstellung gleichzeitig einigen Ueberblick über die Verschiedenheit der zur Bierbereitung zulässigen Stoffe, so ist noch zuzufügen, dass im Nordd. Brausteuergebiete 1893—94 auf 26 862 200 hl untergähriges 7 522 300 hl obergähriges Bier kommen; im Allgemeinen wird meist untergähriges Bier gebraut, besonders in grösseren Brauereien.

Uebersicht des Betriebes. Bei der Bierbereitung aus Gerste, Hopfen, Hefe und Wasser handelt es sich darum, zunächst die Stärke

der Gerste durch Diastase in Maltose und Dextrin überzuführen, dann der Maltose-Dextrinlösung, der „Würze“, die Bestandteile des Hopfens einzuverleiben und schliesslich die Maltose in der gehopften Würze teilweise zu Alkohol zu vergähren. Wir haben also bei der Besprechung zu unterscheiden:

1. Malzbereitung, d. h. Keimenlassen der Gerste behufs Diastasebildung.

2. Maischen, d. h. Mischen des geschroteten Malzes mit Wasser behufs Ueberführung der Stärke in Dextrin und Maltose.

3. Kochen und Hopfen der Würze.

4. Gährung der gehopften Würze.

I. Malzbereitung. Zweck der Malzbereitung ist die Erzeugung der Diastase, des saccharifizierenden („diastatischen“) Fermentes, das später beim Maischen die Stärke in Maltose und Dextrin überführen soll. Diese Diastase (vgl. pag. 729) entsteht beim Keimen der Cerealien, und man kann „Malz“ definieren als „Getreide, welches bis zum Höhepunkt der Diastasebildung dem Keimungsprozesse unterworfen wurde“. In der Bierbrauerei, in der sich das Darren dem Keimprozesse anschliesst und bei dem nur Gerste gemälzt wird, versteht man unter Malz schlechthin gekeimte und gedarrte Gerste. Bei der Spiritusbrennerei ist nur erforderlich, ein möglichst diastasereiches Malz zu erzielen, damit später möglichst vollständige Verzuckerung der Maische eintrete; bei der Brauerei ist die Keimung dahin zu leiten, dass beim Darren ein mürbes und aromatisches Malz entstehe.

Verwendet wird zur Malzbereitung in der Brauerei in der Regel Gerste, meist Sommergerste und zwar vorzüglich die zweizeiligen Varietäten von Hordeum distichum nutans und erectum. Eine gute Gerste soll möglichst hohe Extraktausbeute liefern und sich leicht verarbeiten lassen. Die Güte wird beurteilt zunächst nach Farbe und Geruch. Die Farbe soll gelblichweiss sein, die der Spitzen hellgelb, nicht braun. Der Geruch sei frisch, nicht dumpf oder schimmelig. Dann soll die Gerste frei sein von verletzten Körnern, von Unkrautsamen etc. und von möglichst gleicher Korngrösse; ungleiche Körner bieten beim „Weichen“ für die Mälzerei Schwierigkeiten. Das Hektolitergewicht kommt insofern in Betracht, als das Stärkemehl von den Bestandteilen das höchste spezif. Gewicht besitzt; dann kommt in Betracht die Feinschaligkeit, d. h. das relative Verhältnis zwischen Spelze und Kern. Der Mehlkörper des Gerstenkorns soll möglichst mehlig, nicht glasig sein. Als wichtigste Eigenschaft kommt endlich die Keimfähigkeit und die Keimungsenergie in Betracht.

Als mittlere Zusammensetzung der Gerste giebt *Lintner* für gute Braugerste an

Wasser	Proteïn	Stärke	Sonstige N-freie Stoffe	Fett	Rohfaser	Asche
14%	9%	62%	3,5%	2,5	6,5	2,5.

Die Proteïnstoffe, die nicht in zu grosser Menge vorhanden sein sollen, sind grösstenteils unlöslich in Wasser. *Ritthausen* fand Glutencaseïn, Glutenfibrin, Mucedin und Albumin. Unter den löslichen Stickstoffsubstanzen ist ein diastatisches Ferment (vgl. pag. 729) in geringer Menge enthalten; „Amide" sind nicht in nennenswerter Menge vorhanden. Bezüglich der Beschaffenheit der Stärkekörner vgl. pag. 662; die Gerstenstärke fängt bei 50° zu quellen an; die völlige Verkleisterung erfolgt bei 80°. Gerstenstärke wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, unverkleistert, von der Diastase allmählich gelöst, mit der Temperatur steigert sich die Einwirkung und bei 65° werden 96% der Stärke umgewandelt.

Um nun zur Besprechung der beim Mälzen sich abspielenden Vorgänge überzugehen, sei zunächst bezüglich des Gerstenkornes noch Folgendes erwähnt: Wir können am Gerstenkorne unterscheiden als äussersten Teil (Umhüllung) die kieselsäurereiche, strohartige Spelze. Auf diese folgt die Frucht- und die Samenschale. Das Korn selbst besteht fast ganz aus dem Keimling (Embryo) und dem Mehlkörper (Endosperm). Der Mehlkörper, Stärke und Eiweiss enthaltend, dient zur Ernährung des wachsenden Keimlings, der sich am unteren Ende des Korns befindet und die Anlage der ober- und unterirdischen Organe, den Blatt- oder Graskeim (plumula) und den Wurzelkeim (radicula) enthält.

Das ruhende Korn enthält, wie erwähnt, nun schon eine Diastase, allein diese vermag die Stärke des Mehlkörpers nicht zu lösen; die wirksamere andere Diastase, die auch lösend auf die Stärke wirkt, entsteht dagegen erst bei der Keimung, bei der sich die Blatt- und Wurzelanlage des Keimlings auf Kosten des Mehlkörpers entwickelt. Hat das Gerstenkorn beim Weichen eine genügende Menge Wasser aufgenommen, so folgt bei gewöhnlicher Temperatur das Keimen; zuerst beginnt der Wurzelkeim, dann der Blattkeim zu wachsen, und es ist nun die Aufgabe des Mälzers, den Prozess soweit zu führen, dass gerade das Maximum an Diastase gebildet wird, und ihn zu unterbrechen, wenn dies geschehen. Neben der hiebei sich bildenden Diastase (Secretiondiastase) entsteht auch das früher erwähnte, als „Cytohydrolist" bezeichnete Ferment, welches die Fähigkeit besitzt, die Cellulose

der Endospermzellen zu lösen und so dem Mehlkörper die richtige Beschaffenheit der „Auflösung“ zu erteilen.

Durch die Wirkung der (Secretions-)Diastase wird die Stärke zunächst in Maltose umgewandelt, die aber hier in den Zellen des lebenden Keimlings rasch in Rohrzucker verwandelt wird. Die Proteinstoffe erfahren bei der Keimung ebenfalls Spaltungen; der Gehalt an löslichem Eiweiss nimmt zu. Zur Illustration des Gesagten entnehme ich *Lintner's* Handbuch der landw. Gewerbe folgende Tabellen. Die erste, von *Brown* und *Morris* stammende, enthält die Zuckermengen in Keimling und Endosperm; die zweite, von *Behrend* und *Stürcke* gegebene, zeigt die Umwandlungen des Eiweisses beim Keimen.

	Gerste nach 48stündiger Weiche		Malz nach 10tägiger Keimung	
	Keimlinge	Mehlkörper	Keimlinge	Mehlkörper
Rohrzucker . . .	5,4 %	0,3 %	24,2 %	2,2 %
Invertzucker . . .	1,8 „	0,2 „	1,2 „	2,2 „
Maltose	—	—	—	4,5 „

Von 100 T. Stickstoff waren in verschiedenen Stadien der Keimung

Keimungsstadien	in Wasser löslich	Nicht-Eiweiss, grösstenteils Amide	Eiweiss Insgesamt	Eiweiss In Wasser löslich	Eiweiss In Wasser unlöslich
I. Ursprüngl. Gerste .	13,1	5,0	95,0	8,1	86,9
II. Quellreife	10,7	5,6	94,4	5,1	89,3
III. Nach 41 Stunden .	17,0	7,4	92,6	9,6	83,0
IV. Nach 89 St., noch nicht reif	33,5	18,2	81,8	15,3	76,5
V. Nach 113 St., reif	35,2	20,7	79,3	14,5	64,8
VI. N. 137 St., schwach überwachsen . . .	36,2	24,2	75,8	12,0	63,8
VII. Nach 185 Stunden, entschieden überwachsen	38,4	25,4	74,6	13,0	61,6
VIII. Nach 209 St., stark überwachsen . . .	41,6	27,5	72,5	14,1	58,4

Die Malzbereitung zerfällt in das Weichen und das Keimen, das wieder als Tennenmälzerei oder als pneumatische Mälzerei durchgeführt wird.

Das Weichen. Beim Weichen soll das Gerstenkorn die für den Keimprozess nötige Wassermenge aufnehmen, was im „Weichstock“ oder „Quellstock“ erfolgt. Ehe aber die Gerste in den Weichstock kommt, wird sie unter Verwendung von Cylinder- und Rüttelsieben geputzt, von Staub und fremden Samenkörnern befreit; dann folgt das Waschen zur Entfernung anhängenden Schmutzes und be-

sonders auch von Pilzkeimen (Schimmel- und Spaltpilzen). Schliesslich wird sie im Quellstock mit Wasser eingequellt.

Der Quellstock, früher ein hölzerner Bottich, ist jetzt meist aus Eisen (auch aus Cement) hergestellt, cylindrisch, nach unten kegelförmig verjüngt (s. Fig. 153, W_1). Die Gerste wird in das im Quellstocke befindliche Wasser eingeschüttet und umgerührt, damit taube und schlechte Körner aufsteigen. Diese „Schwemmlinge" werden entfernt; die guten Körner bleiben im Wasser, das alle 12—24 St. erneuert wird. Die Weichdauer schwankt nach Temperatur und nach Grösse und Beschaffenheit der Körner; sie dauert 2—4 Tage. Das Korn soll soviel Wasser aufnehmen, dass es sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lässt. Das verwendete Wasser soll die früher (vgl. pag. 89) erwähnte Beschaffenheit besitzen. Beim Weichen verliert die Gerste etwas an Trockensubstanz, nimmt aber an Volum und Gewicht in Folge der Wasseraufnahme bedeutend zu. Die quellreife Gerste bleibt nach dem Ablaufen des Wassers zum Abtropfen noch einige Stunden in der Weiche liegen, dann gelangt sie zum Keimen auf die Tenne.

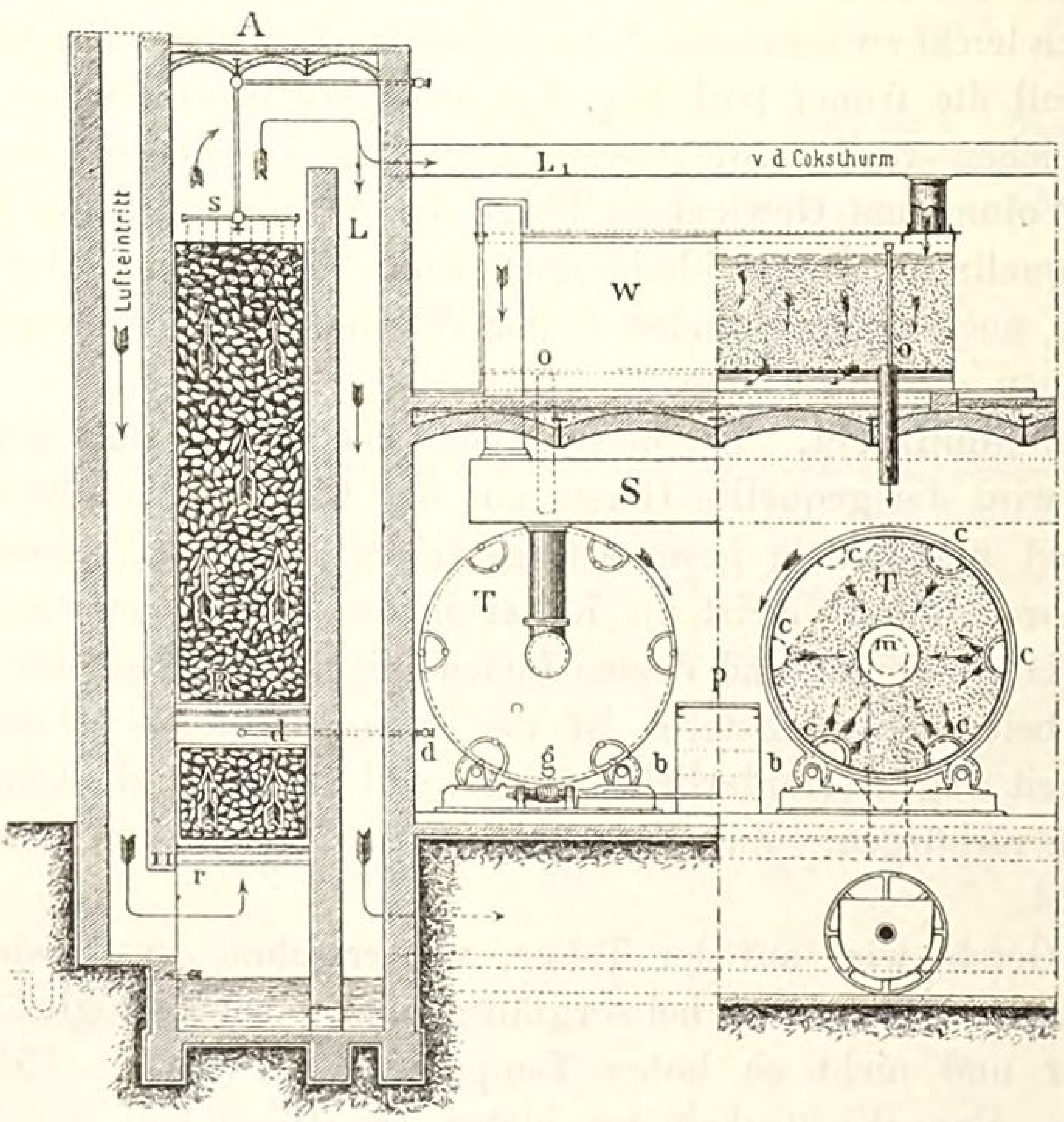
Tennenmälzerei. Bei dieser, jetzt noch meist üblichen Art der Mälzerei wird die gequellte Gerste auf der Malztenne in Beete ausgebreitet und regelmässig gewendet (gewiddert). Die „Tenne" ist ein ventilierbarer Raum, meist als Keller in der Erde angeordnet, dessen Wände glatt verputzt und dessen Boden mit Steinplatten, Cement oder Asphalt belegt ist. Ersteres ist der streng aufrecht zu erhaltenden Reinlichkeit wegen erforderlich, letzteres soll die Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit verbürgen. Zur Ventilation sind Fenster und Dunstabzüge angebracht.

Die Gerste wird auf der Tenne, wie erwähnt, in „Beete" aufgeschüttet und unterliegt dort bei sorgfältig zu messender, möglichst gleichbleibender und nicht zu hoher Temperatur (nicht über 15° R.) der Keimung. Von Wichtigkeit ist hiebei die Häufigkeit des Wendens, durch welches der zu grossen Temperatursteigerung in den keimenden Haufen entgegengewirkt werden und die Feuchtigkeit gleichmässig verteilt werden soll, und vermittelst dessen man die Länge des Wurzelkeimes bestimmen kann. Es sollen bei „langem Gewächs", das meist bevorzugt wird, die Wurzelkeime etwa die $1\frac{1}{2}$ bis 2fache Länge des Korns haben; bei „kurzem Gewächs" haben die Wurzelkeime etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der Länge des Korns. Die Blattkeime sollen etwa $\frac{2}{3}$—$\frac{3}{4}$ der Länge des Korns erreichen.

Die Gerste wird zunächst als „Nasshaufen" aufgeschüttet, 30 bis 50 cm hoch, und alle 10—12 Stunden gewendet. Sobald sie (nach ca.

36 St.) „spitzt“ oder äugelt (d. h. die Würzelchen hervorbrechen), wird sie dünner geschüttet und fleissiger gewendet (alle 6—8 St.) und zwar im „Brechhaufen“ alle 8 St., im „Junghaufen“ (nach dem Hervorbrechen von 3—4 Würzelchen) alle 6 St., im „Althaufen“ alle 8 St. Mit dem Eintritte lebhafterer Keimung beginnen die Haufen zu „schwitzen“, d. h. auf den oberen Schichten verdichtet sich Wasser aus den unteren Schichten. Die richtige Leitung des Prozesses giebt sich durch gleichmässiges Wachsen zu erkennen.

Fig. 152.



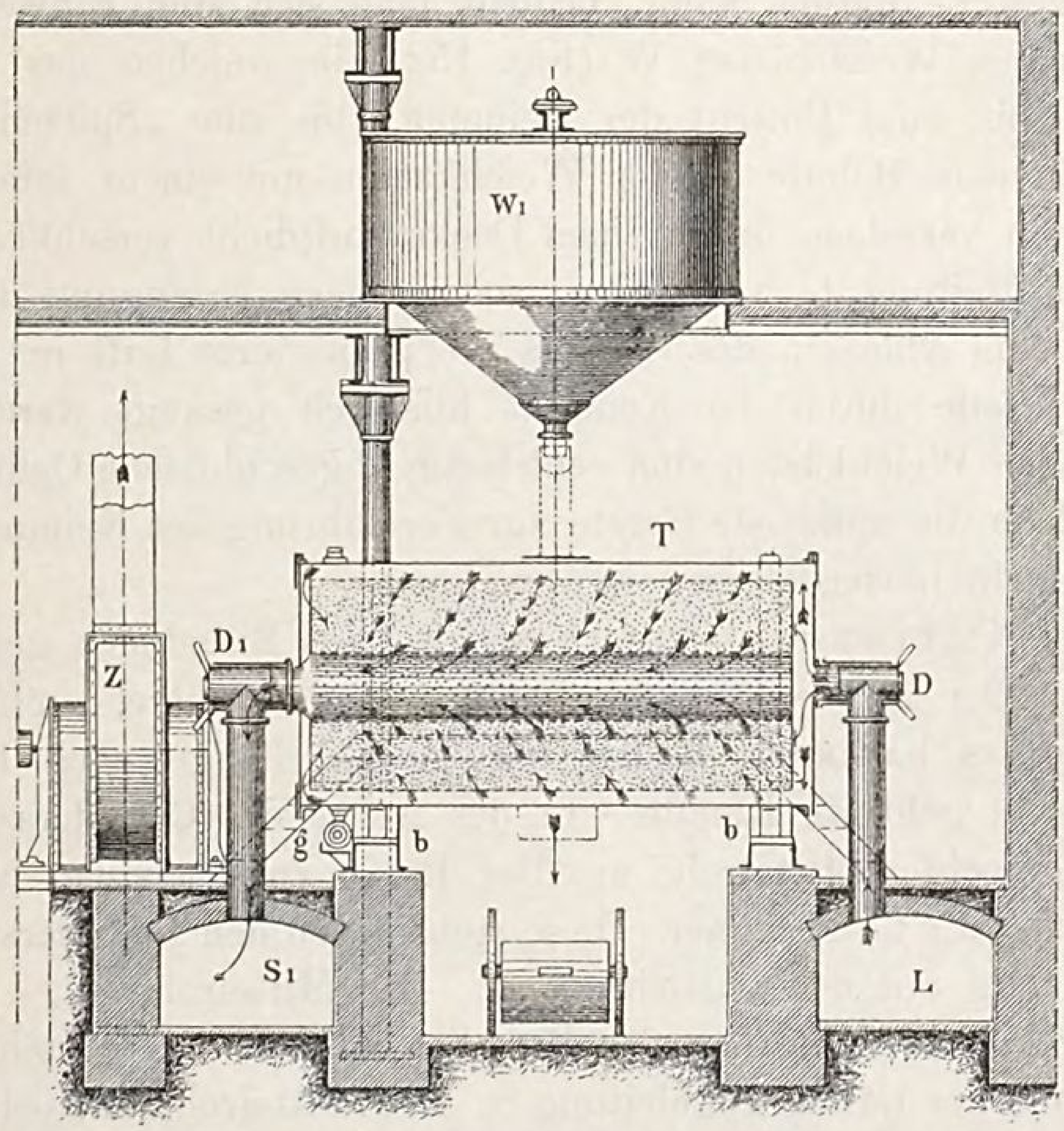
Ist nach 7—10 Tagen die Keimung vollendet, so gelangt das „Grünmalz“ nach dem „Schwelkboden“. Es wird dort an luftiger, trockner Stelle in dünnen Schichten ausgebreitet und durch das Trocknen (Welken, Schwelken) wird der Keimprozess rasch unterbrochen.

Pneumatische Mälzerei. Die Tennenmälzerei erfordert, wie aus Gesagtem hervorgeht, viel Raum und hat noch das Unangenehme, dass man nicht das ganze Jahr hindurch mälzen kann: mit Eintritt der heissen Jahreszeit werden die Tennen zu warm. Deshalb wird man wohl immer mehr zur pneumatischen Mälzerei übergehen, welche diese Uebelstände zu vermeiden gestattet. Bei dieser Art der Mälzerei wird

ein mit Feuchtigkeit gesättigter Luftstrom von konstanter Temperatur durch die in hoher Schicht ausgebreitete keimende Gerste durchgeführt; dies geschieht entweder in Kasten („Kastenmälzerei") oder in Trommeln („Trommelmälzerei"). Zu ersterer gehört die *Saladin*'sche Mälzerei, zu letzterer die neuere *Galland*'sche Mälzerei. Letzteres System sei an Hand der Fig. 152 und 153 *(Lintner, Hdb. d. landw. Gewerbe)* etwas näher besprochen.

Zur Anfeuchtung und Temperierung der Luft dient ein gemauerter

Fig. 153.



oder eiserner Koksturm A. In demselben befinden sich zwei Roste r und R, auf welchen mit einem kleinen Zwischenraum Koksschichten von verschiedener Höhe liegen. Ueber der Kokssäule ist ein sog. Anschwänzer s angebracht, der bei Drehung in feiner Verteilung frisches Brunnenwasser von 8—10° R. über die Koks herunterrieseln lässt. Der Raum über dem Anschwänzer steht in Verbindung mit einer zu den Malzapparaten führenden Luftzuleitung L und L1 und mit einer von dieser zu einem Exhaustor Z führenden Luftableitung S.

Wenn letzterer saugt, tritt unter den Rost frische Aussenluft. Diese durchstreicht die Koksschicht, wobei sie sich mit Feuchtigkeit sättigt

und auf eine Temperatur von 9—11° R. gebracht wird. (Im Winter, wo die Luft mit zu niederer Temperatur unter die Koksschicht tritt, wird das Anschwänzwasser entsprechend vorgewärmt.)

Zum Einquellen der Gerste dienen meist gewöhnliche Weichstöcke W_1 (Fig. 153) mit konischem Boden und zwar einer für zwei darunter liegende Trommeln, wobei die quellreife Gerste durch ein drehbares untergehängtes Trichterrohr direkt in die Keimtrommel abgelassen werden kann.

Bei Raummangel, wenn eine genügende Anzahl von Keimtrommeln nicht aufgestellt werden kann, bedient man sich zum Einweichen der pneumatischen Weichkästen W (Fig. 152), in welchen das quellreife Weichgut bis zum Eintritt der Keimung (bis zum „Spitzen") liegen bleibt. Zu dem Behufe ist der Weichkasten mit einem feingelochten Doppelboden versehen, durch einen Deckel luftdicht verschliessbar und mit der Luftleitung L_1 verbunden, sodass nach Erlangung der Quellreife und dem Ablassen des Wassers die präparierte Luft in der Richtung der Pfeile durch das Keimgut hindurch gesaugt werden kann. Unten in den Weichkästen sind ventilartig abgeschlossene Oeffnungen o, durch welche die spitzende Gerste zur Fortführung der Keimung in die Keimtrommeln niedergelassen werden kann.

Die Keimtrommel besteht aus zwei aus Eisenblech gearbeiteten Cylindern. Der äussere Cylinder ist massiv, der innere, zur Aufnahme des Keimgutes bestimmt, besitzt der ganzen Länge nach halbkreisförmige, fein gelochte Kanäle. In der Achse des Cylinders liegt ein ebenfalls gelochtes Mittelrohr m. Der Raum zwischen den beiden Cylindern bildet die Luftkammer. Diese steht durch den Regulierschieber D in Verbindung mit der Luftleitung L. Das Mittelrohr m — absperrbar und regulierbar mittelst des Regulierschiebers D_1 — steht in Verbindung mit der Luftabsaugeleitung S. Das Mittelrohr hat jedoch keine direkte Verbindung mit der Luftkammer, weshalb die vom Ventilator (Exhaustor) angesaugte Luft die Trommel nur in der Richtung der eingezeichneten Pfeile durchstreichen kann. Zum Ein- und Ausbringen des Keimgutes dienen je zwei um 120° versetzte, leicht zu öffnende und dicht schliessende Thüren. Das Wenden der keimenden Gerste geschieht durch ganz langsame Drehung der Trommeln. Zu dem Behufe sind die Trommeln auf zwei Paar Rollenböcken b gelagert und mittelst Schneckenradgetriebes in ca. 40 Min. einmal umdrehbar.

Zur Beobachtung der Temperaturen des wachsenden Malzes hat jede Trommel an beiden Stirnwandungen ein Thermometer. Die Regulierung der Temperatur geschieht durch Drehung des Luftregulier-

hahnes D, wodurch mehr oder weniger präparierte Luft durch die Trommel geführt wird. Ferner kann, von dem zwischen zwei Trommeln angebrachten Podium p aus, durch Oeffnen einer der Thüren in der Mitte der Trommeln der Haufen direkt untersucht und in Augenschein genommen werden.

Nach beendeter Keimung wird mittelst des Zuführungsdrehschiebers D die feuchte Luft von der Trommel abgesperrt und nun durch Oeffnen einer im Deckel dieses Drehschiebers angebrachten Thüre gewöhnliche, trockene Luft durch das Grünmalz gesaugt, wodurch letzteres in einfacher Weise abgeschwelkt wird. Das fertige Grünmalz endlich wird durch eine nach unten gestellte Thüre in Kippwagen gefüllt.

Die Grösse der Trommeln entspricht einem Fassungsraum von 50 bis 100 Zollcentnern.

Bezüglich der Vorzüge der pneumatischen Mälzerei äussert sich *Lintner* folgendermassen:

„Nachdem durch vielfache praktische Erfahrungen der Nachweis geliefert ist, dass auf dem Wege der pneumatischen Mälzerei ein tadelloses Malz erzeugt werden kann, gelten als wesentliche Vorzüge derselben vor der Tennenmälzerei:

1) eine beträchtliche Raumersparnis, da bei der hohen Lage des Keimgutes ungefähr nur $^1/_5$ des für die Tenne erforderlichen Raumes benötigt wird.

2) die Möglichkeit, das ganze Jahr hindurch, auch während der heissen Jahreszeit zu mälzen, während bei der Tennenmälzerei die durchschnittliche Arbeitsdauer 220—230 Tage beträgt.

3) die Beschränkung des Arbeitspersonals, da selbst bei einer bedeutenden Anlage ein Mann für den Tag und einer für den Nachtbetrieb ausreicht.

4) die Erzielung eines extraktreicheren Malzes, da durch die Führung bei einer gleichmässig niedrigen Temperatur ein geringerer Substanzverlust bei der Keimung stattfindet.

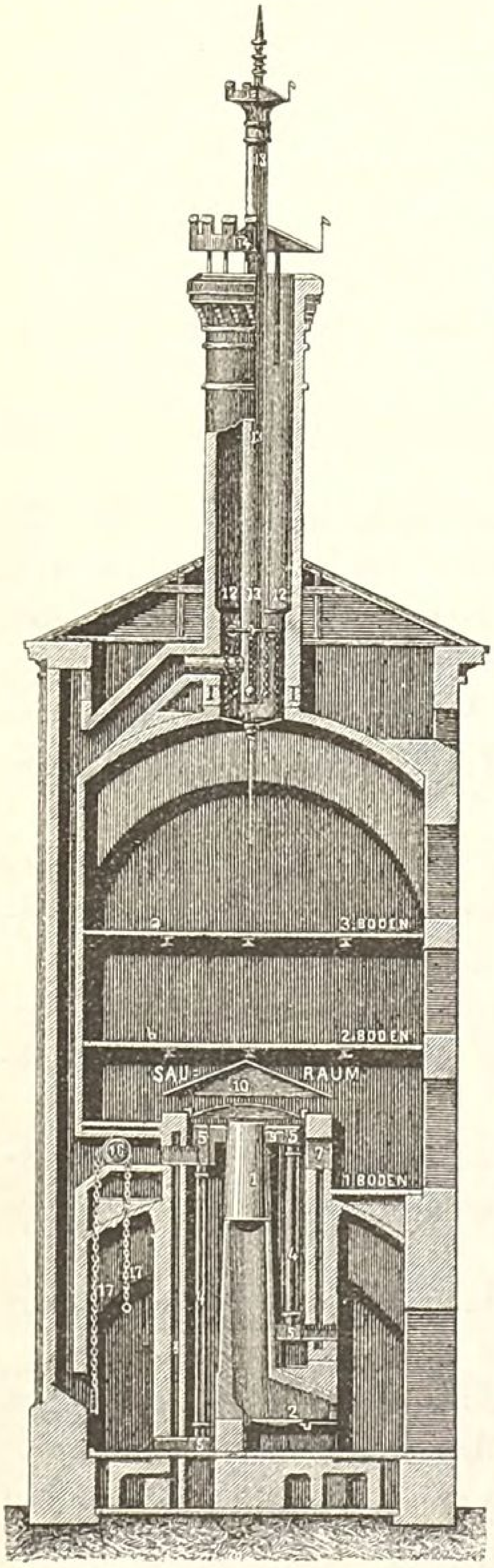
5) die Vermeidung einer Schimmelbildung auf dem Malze, infolge der Zuführung grosser Mengen gereinigter Luft.

6) die Möglichkeit, die pneumatische Anlage fast jedem beliebigen Raume anzupassen, gleichgiltig, ob derselbe über oder unter der Erde liegt."

Das Darren. Es folgt nun das Darren des Malzes, das auf der Einwirkung allmählich steigender Temperaturen (bis zu 80° R. und mehr) auf das Grün- oder das Schwelkmalz beruht und mit die wichtigste Operation in der Brauerei ist, da durch dasselbe der Charakter des Malzes und des Bieres bestimmt wird. Es soll durch das Darren

der rohe, bohnenartige Geschmack des Grünmalzes beseitigt und an dessen Stelle das Malzaroma hervorgerufen, auch dem Malz durch Entwässerung grössere Haltbarkeit erteilt werden. Das Malzaroma entsteht durch Bildung von Röstprodukten der löslichen Kohlehydrate des Malzes, besonders der Isomaltose und des Invertzuckers. Von sonstigen Veränderungen wäre zu erwähnen, dass der Gehalt an reduzierendem Zucker vermehrt, die Diastasewirkung verringert wird, und dass die löslichen Proteinstoffe zum Teil unlöslich, zum Teil peptonisiert werden.

Fig. 154.



Das Darren geschieht auf den **M a l z d a r r e n**, bei denen zwischen **R a u c h d a r r e n** und **L u f t d a r r e n** zu unterscheiden ist. Bei den jetzt selten mehr benutzten Rauchdarren kommt das Malz mit den Heizgasen direkt in Berührung und nimmt davon **R a u c h** geschmack an; bei den Luftdarren kommt das Malz nicht mit den Heizgasen in Berührung, sondern diese dienen, in einem Rohrsysteme fortgeleitet, dazu, warme Luft zu erzeugen, welche, das Malz durchstreichend, dasselbe trocknet und darrt. Wir haben deshalb an einer Luftdarre zu unterscheiden: den Heizapparat mit dem Feuerungsraum, die Lufterwärmungskammer oder „Sau" und den eigentlichen Darrraum.

Die Darren (mit meist zwei, aber aber auch einer oder drei Horden) sind in sehr verschiedener Weise konstruiert und ist nicht jede Konstruktion zur Herstellung jeder beliebigen Malzsorte geeignet. Entweder wird das Vortrocknen (Schwelken) und das Rösten des Malzes, wie bei der gewöhnlichen Zweihordendarre, über der gleichen Feuerung durchgeführt, wobei die Temperatur der oberen Horde von der auf der unteren abhängig ist, oder man trennt beide Prozesse völlig von ein-

einander (Anbringung einer Vordarre mit getrennter Feuerung oder völlige Trennung beider Horden).

Eine Doppeldarre (System *Völkner*) ist in Fig. 154 *(Muspratt)* dargestellt. Diese besteht aus einem eisernen Cylinder (1), welcher über der Darrfeuerung (2) eingemauert ist; um diesen Cylinder, der oben mit einem eisernen Deckel (3) hermetisch geschlossen und darüber vermauert ist, liegen Eisenblechröhren (4), die unten und oben durch Eisenkränze (5) verbunden, als Wärmeleiter dienen. Der obere Kranz liegt etwa 0,86 m höher als der Boden der Sau (6), und sind an dieser Stelle Oeffnungen (7) angebracht, durch welche die Hitze einströmt.

Die beiden Kränze sind in der Mitte geteilt, so dass die Hitze an der einen Seite hinunter und an der andern hinaufgeht, ehe sie entweichen kann. Die kalte Luft wird durch einen an der Aussenseite des Darrmauerwerkes angebrachten Kanal (8) geleitet und strömt durch die hinreichend am Mauerwerk angebrachten Oeffnungen ebenfalls rund um den Heizcylinder ein.

Zum Ab- und Zustellen der kalten und warmen Züge sind mechanische Vorrichtungen, Drosselventile angebracht, die vermittelst Spindelschrauben leicht zu handhaben sind, und zeigen die angebrachten Indikatoren den genauen Stand der Klappe an. — Man thut wohl daran, den Hals (9), durch welchen die Hitze aus dem grossen Cylinder (1) in den obern Kranz (5) strömt, von Gusseisen recht stark anlegen zu lassen, weil sich an dieser Stelle die Hitze stösst und die blechernen, selbst vorsichtig mit Lehm verstrichenen Futter in kürzester Zeit durchbrennen.

Die Horden a und b, welche auf je 3 Eisenbahnschienen und 8 cm von einander liegenden Eisenstangen ruhen, sind 5,8 m lang und fast ebenso breit. Dieselben bestehen aus Drahtgefleht, müssen vorsichtig zusammengefügt und die Fugen mit Kitt wohl verschmiert sein. Drahtgeflechte mit länglichen Oeffnungen, wie man stellenweise findet, eignen sich weniger gut, als die mit viereckigen Löchern, weil sich bei ersteren die Malzkörner in die Oeffnungen drängen und dann den Zutritt der warmen Luft verhindern.

Ueber dem Heizcylinder unter der untern Darre ist ein grosser eiserner Schirm (10) angebracht, auf welchen die Malzkeime abrutschen; durch diesen Schirm wird die Möglichkeit der Entzündung vermindert, ja sogar fast ganz verhütet. In der obersten Darrhorde ist eine Oeffnung von 0,25 m Quadrat angebracht, durch welche das Malz von der

obern auf die untere Darre fällt, und an der untern führt ein oben mit Eisenblech beschlagener Kanal hinunter auf den Malzboden, wo das Malz in eine Putzvorrichtung mit Drahtcylinder fällt und gleich geputzt wird. Sowohl bei der Sau, wie auch bei den Darren müssen doppelte Thüren, von denen die inneren jedenfalls aus Eisen, angebracht sein. Ueber der oberen Horde im Scheitel des Darrgewölbes befindet sich ein mit einem bis 1,14 m über die Horde reichenden Stiel versehener Deckel (11), der den Dunstschlauch nach Belieben schliessen oder öffnen lässt; es ist dieser Deckel mit Gegengewicht versehen, um ihn leichter handhaben zu können. Dieser Dunstschlauch mündet in den über der Darre liegenden Cylinder oder Schlauch (12), in welchem ein eisernes Rohr (13) steht, das als Rauchfang dient. Ueber dem Dunstschlauch, wie über dem Rauchfang sind Mäntel (14; 15) angebracht, um vor Regen und Schnee zu schützen. Die Züge der Heizung werden durch eine Klappe (16) reguliert, die, wie in der Zeichnung ersichtlich, vermittelst Ketten (17) und Gegengewicht gehandhabt wird.

Auf die obere Horde a wird das Grünmalz aufgeschüttet, welches entweder durch mechanische Vorrichtungen oder durch Arbeiter herbeigeschafft wurde; letztere haben auch das Umschaufeln desselben möglichst oft zu besorgen. Auch mechanische Vorrichtungen, Wendemaschinen, sind vielfach im Gebrauch. In einem Zeitraum von 4—4½ St. ist das Malz soweit getrocknet, dass dasselbe durch die bereits angeführte Oeffnung auf die untere Horde b gestürzt werden kann. Hier beginnt der Röstprozess, der (nach Art der verschiedenen Biere) in höherer oder geringerer Temperatur durchgeführt werden kann.

Bezüglich der Behandlung des Malzes auf der Darre sei angeführt, dass in Betracht kommen: die Höhe der Schüttung, die Art der Temperatursteigerung, die Darrdauer und die Abdarrtemperatur. Die Höhe der Schüttung, d. h. die Höhe der Schicht des auf die Darre gebrachten Malzes beträgt 10—20 cm. Die Temperatur darf nicht zu rasch gesteigert werden, damit die Hauptmasse des Wassers bei möglichst niederer Temperatur entweichen kann. Es bildet sich sonst durch Verkleisterung der Stärke und Einwirkung der Diastase auf die Stärke sog. „Glasmalz“ (Malz von glasiger Beschaffenheit im Innern). Die Darrdauer schwankt von 16—48 Stunden je nach der gewünschten Farbe; für bayrisch Bier mit kräftigem Aroma darrt man 48 Stunden. Als Abdarrtemperatur (schliesslich zu erreichende Temperatur), für den Charakter des Malzes besonders von Wichtigkeit, nimmt man für bayrisches Malz 75—90° R. (für Wiener Malz 70—80°, für böhmisches Malz 53—70°).

„Abgesehen von einer entsprechenden Berücksichtigung der Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse beim Darren wird mit einem Grünmalze um so eher ein aromatisches Malz zu erzielen sein, je mehr Invertzucker bezw. Rohrzucker, transitorische Stärke und Enzyme das Malz enthält. Diese Bedingungen wird stets am besten ein kräftig entwickeltes Grünmalz mit langem Blatt- und Wurzelkeime — langes Gewächs, wie der Praktiker sich ausdrückt — erfüllen, kurz ein Malz, wie es bei der in Bayern üblichen Praxis der Malzbereitung erzielt wird.

Kennzeichen eines guten Darrmalzes: 1) Das Korn soll vollbauchig sein und im Wasser schwimmen. 2) Die Farbe des Malzes soll von der der Gerste nicht wesentlich abweichen. 3) Der Mehlkörper sei leicht zerreiblich — mürbe — und von schön weisser Farbe. 4) Das Korn soll süss schmecken und den eigentümlichen angenehmen Darrmalzgeruch besitzen. Letzterer muss namentlich bei bayrischen Malzen kräftig hervortreten, während er bei böhmischem Malz in weit geringerem Masse bemerkbar ist. 5) Das Volumgewicht eines guten Darrmalzes beträgt 52—54 kg pro Hektoliter." *(Lintner).*

Nach dem Darren wird das Malz sofort entkeimt und geputzt; das Entkeimen hat den Zweck, die anhaftenden Wurzelkeime zu entfernen, die dem Biere bittern Geschmack erteilen würden. (Die Malzkeime sind ein wertvolles Futtermittel.)

Anschliessend dann einige allgemeine Angaben nach *Thausing (Lintner)!* 100 kg lufttrockner, zum Einweichen kommender Gerste geben:

	von	bis	Mittel
Schwemmlinge und Weichverlust .	0,8	2	1,2 kg
Quellreife Gerste	140	156	150 „
Grünmalz	132	144	140 „
Darrmalz, geputzt, frisch	76	80	78 „
„ „ abgelagert . .	78	82	80 „
Malzkeime	2,5	5	3 „

Was schliesslich das Farbmalz betrifft, durch dessen Verwendung dem Biere die an manchen Orten beliebte tief dunkle Farbe gegeben wird, so geschieht die Bereitung desselben durch Rösten des Malzes in Rösttrommeln bei etwa 170—200°; es bilden sich hiebei Caramel, Assamar etc. aus den Kohlehydraten des Mehlkörpers. Die Verwendung der aus Stärkezucker bereiteten Biercouleur (vgl. pag. 677), durch die der Geschmack des Bieres meist beeinträchtigt wird, ist in Bayern durch das Malzsteuergesetz (vgl. pag. 761) verboten.

II. **Das Maischen.** Um nun aus dem Malz die vergährbare Würze herzustellen, wird das geschrotete Malz mit Wasser gemischt (ge-

maischt) und diese Maische auf eine Temperatur bis zu 60° gebracht. Beim Maischen sollen die löslichen Bestandteile des Malzes ausgezogen und durch die Wirkung der Diastase aus der Stärke gährungsfähiger Zucker, Maltose (neben Isomaltose und Dextrinen) erzeugt werden. Die erhaltene „Würze“ wird dann mit Hopfen gekocht und später die gehopfte und gekühlte Würze vergohren.

Wie diese Prozesse im Sudhause vollzogen werden, soll später besprochen werden; hier zunächst — unter Hinweis auf pag. 663 und 729 — über die chemischen Vorgänge beim Maischen die Bemerkung, dass hiebei die löslichen Stoffe des Malzes (Kohlehydrate, stickstoffhaltige Körper, Phosphate etc.) gelöst, auch durch die Wirkung der „Peptase“ Eiweissstoffe in Peptone und Anide verwandelt werden, dann bezüglich der Diastasewirkung eine Zusammenstellung *Lintner*'s (nach einem Vortrage desselben, in dem er über die Ergebnisse seiner Arbeiten in dieser Richtung referierte).

„Die Kohlenhydrate der Bierwürze sind zweifachen Ursprungs: teils sind sie im Malze bereits vorgebildet und werden beim Maischen einfach gelöst, teils entstehen sie dabei auf dem Wege enzymatischer Prozesse. Als direkt lösliche Kohlenhydrate des Malzes gehen in die Würze über Rohrzucker, Dextrose und Levulose. Maltose und Dextrin kommen in normalem Malze in nachweisbarer Menge nicht vor. Man hat den löslichen Kohlenhydraten wenig Beachtung geschenkt, bis neuere Untersuchungen gezeigt haben, dass sie unter Umständen in einer nicht zu vernachlässigenden Menge in der Würze auftreten können. Weit wichtiger sind jedoch natürlich die aus der Stärke des Malzes durch die Einwirkung der Diastase entstehenden löslichen Kohlenhydrate. Der diastatische Prozess war bekanntlich Gegenstand so zahlreicher chemischer Untersuchungen, wie kaum ein anderer. Ueber die Zahl und Natur der Umwandlungsprodukte wurden die verschiedensten Ansichten geäussert. Als feststehend galt lange Zeit, dass neben Maltose eine Anzahl nicht näher definierbarer Dextrine von der allgemeinen Formel $x(C^6H^{10}O^5)$ auftreten, von denen man im Zweifel war, ob sie isomer oder polymer, *Fehling*'sche Lösung reduzierend oder nicht reduzierend seien. Englische Chemiker gelangten dann in neuerer Zeit zu der Annahme, dass zwischen Dextrin und Maltose noch Körper existieren, welche die Eigenschaften von Maltose und Dextrin in sich vereinigen sollten und welche als Maltodextrine oder Amyloine bezeichnet wurden. Diese Maltodextrine sollten dadurch eine ganz besondere Bedeutung in der Bierbrauerei besitzen, dass sie das wesentlichste Material für die Nachgährung bildeten. Es hatte sich nämlich

herausgestellt, dass die Maltose in der Hauptgährung fast völlig vergährt, jedenfalls soweit, dass keine zur Unterhaltung der Nachgährung ausreichende Menge mehr vorhanden ist. Diese wichtige Aufgabe, die Nachgährung zu unterhalten, sollten die Maltodextrine erfüllen. Die sog. Amylointheorie schien berufen, manche dunkle Punkte, insbesondere in Bezug auf die Verhältnisse der Nachgährung aufzuklären; sie fand daher alsbald in den Kreisen der Zymotechniker eine willige Aufnahme. Allein man konnte sich nicht verhehlen, dass die ungemein komplizierte Hypothese gar manche sehr schwache Punkte hatte. So musste unter anderem die Existenz von Amyloinen, wie

$$C^{12}H^{20}O^{10}(C^{12}H^{22}O^{11})^{3},$$

vom theoretischen Standpunkte aus unmöglich erscheinen u. s. w. In neuerer und, wie ich wohl annehmen darf, der Wirklichkeit eher entsprechender Beleuchtung erschienen die Thatsachen, welche zur Aufstellung der Amylointheorie führten, durch die Entdeckung der Isomaltose. Die Vermutung lag nahe, dass die Maltodextrine wesentlich Gemenge von Dextrin und Isomaltose darstellen. Die Vermutung hat sich in der Folge durchaus bestätigt. Die sog. Maltodextrine sind teils mit den Dextrinen identisch, teils Gemenge der Dextrine mit Isomaltose. Amyloine oder Maltodextrine als besondere Körperklasse existieren nicht. Wenn man indessen mit „Amyloine" die Umwandlungsprodukte der Stärke überhaupt mit Einschluss der Maltose und Dextrose bezeichnen will, so ist dagegen nichts einzuwenden. Ebenso kann man die durch Diastase entstehenden Dextrine zur Unterscheidung von den durch Säure entstehenden als „Maltodextrine" bezeichnen, obwohl ein durchgreifender Unterschied zwischen beiden nicht zu existieren scheint. Auf Grund einer neuen Untersuchung, welche ich gemeinschaftlich mit Dr. *Düll* durchführte und veröffentlichte, gelangten wir zu der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke nur fünf wohl charakterisierbare Körper auftreten: 3 Dextrine- und 2 Zuckerarten. Bei weiteren Untersuchungen über den Abbau der Stärke durch Säuren, die nun auch bis zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind und demnächst veröffentlicht werden sollen, fanden wir noch ein viertes Dextrin. Das veranlasste uns, in den Rückständen, welche wir nach unsern Versuchen mit Diastase aufbewahrt hatten, nach diesem Dextrin zu fahnden und in der That haben wir dasselbe auch isolieren können, so dass wir also mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln folgende Umwandlungsprodukte der Stärke durch Diastase nachweisen und charakterisieren konnten:

Amylodextrin	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{54}$
Erythrodextrin	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{18}+H^2O$
Achroodextrin I	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{6}+H^2O$
Achroodextrin II	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{3}+H^2O$
Isomaltose	$C^{12}H^{22}O^{11}$
Maltose	$C^{12}H^{22}O^{11}$.

Bezüglich der Eigenschaften dieser Körper erlaube ich mir lediglich daran zu erinnern, dass mit abnehmendem Molekulargewicht die Löslichkeit im Wasser und verdünntem Alkohol, sowie das Reduktionsvermögen gegen *Fehling*'sche Lösung zunehmen. Letzteres ist bei Achroodextrin II schon ein recht erhebliches, nämlich ca. 25 % von dem der Maltose, das der Isomaltose beträgt annähernd 80 %. Das optische Drehungsvermögen fällt von 196 auf 184 bei Achroodextrin II. Die Dextrine konnten in Sphaerokrystallen erhalten werden. Leider bieten dieselben kein Kriterium für die Reinheit dar. Aus feinen Lamellen bestehend enthalten sie stets mehr oder weniger Mutterlauge eingeschlossen. Die Dextrine sind durch Hefe unvergährbar, Isomaltose vergährt, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen erheblich langsamer als Maltose. Die Achroodextrine besitzen einen schwach süssen Geschmack. Isomaltose schmeckt stark süss. Chemisch betrachtet können wir die Dextrine so gut wie Isomaltose und Maltose als Zuckerarten auffassen. Die allgemeine Formel $x(C^6H^{10}O^5)$, welche sich gegenwärtig in allen Lehrbüchern findet, ist jedenfalls zu verlassen und durch $x(C^6H^{10}O^5) - (x-1)H^2O$ zu ersetzen. Da das einfachste Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse der Stärke die Glycose ist, so wäre es vielleicht auch angemessener, statt der Gruppe $C^{12}H^{20}O^{10}$ in unsern Formeln die Gruppe $C^6H^{10}O^5$ zu schreiben; allein da bei der Diastasewirkung die Spaltung bei der Gruppe mit C^{12} stehen bleibt, haben wir dieselbe auch in den Formeln beibehalten.

Ich gestatte mir, hier nebenbei zu bemerken, dass wir bei der Spaltung der Stärke durch Säure das Auftreten von Maltose nicht beobachten konnten, sondern nur das von Isomaltose. Es gelingt ohne Schwierigkeit, mit Säure einen an Isomaltose verhältnismässig reichen Sirup herzustellen. Diese Thatsache giebt der Vermutung, dass in den Dextrinen die Glycosegruppen zunächst zu Isomaltosegruppen zusammentreten, eine neue Stütze. Sind wir so, wie ich wohl annehmen darf, mit hinreichender Sicherheit über die Natur und Zahl der beim diastatischen Prozesse auftretenden Umwandlungsprodukte der Stärke orientiert, so ist das nicht in gleichem Masse der Fall in Bezug auf den ganzen Verlauf desselben, insofern wir zur Zeit noch nicht im

Stande sind, die relativen Mengen der in einer beliebigen Phase des Prozesses vorhandenen Spaltungsprodukte festzustellen. Ich hoffe jedoch, dass uns das noch gelingen und der diastatische Prozess damit seine endgiltige Aufklärung erfahren wird.

Wie ich das bereits in meiner ersten Mitteilung auseinandergesetzt habe, dürfte der Prozess wohl derart verlaufen, dass die Stärke zunächst durch die lösende Wirkung der Diastase ihrer Hauptmenge nach in Amylodextrin übergeführt wird. Die Amylodextrinmolekule fallen nun dem Spaltungsprozesse nicht gleichzeitig, sondern nach einander anheim: während die einen bereits bei der Maltose angelangt sind, werden andere beim Erythrodextrin stehen u. s. f.; derselbe Vorgang wiederholt sich an den Erythro- und Achroodextrinmolekulen. Während indessen bei einem normalen Verlaufe des Prozesses die Amylo- und Erythrodextrinmolekule vollständig und verhältnismässig rasch verschwinden, bleiben von den Achroodextrinmolekulen I und II stets grössere oder geringere Mengen neben der Maltose und Isomaltose unzersetzt. Solche widerstandsfähige Dextrine können je nach den Einwirkungsbedingungen der Diastase in erheblichen Mengen entstehen. Isoliert man diese Dextrine und behandelt sie für sich mit Diastase, so zeigen sie dieselbe Widerstandsfähigkeit wie im ursprünglichen Gemische. Es liegt daher dieser Erscheinung jedenfalls eine besondere molekulare Beschaffenheit zu Grunde und nicht etwa eine sekundäre störende Wirkung der übrigen Produkte, z. B. der Maltose, wie man das eine Zeit lang annahm. Ich glaube nun nicht, dass diese widerstandsfähigen Gruppen in Amylo- und Erythrodextrin bereits vorhanden sind, denn sonst müssten dieselben stets in dem gleichen Verhältnis und nicht in wechselnden Mengen auftreten. Wahrscheinlich verhält es sich damit so, dass die Achroodextrine, sobald es einmal überhaupt zu ihrer Bildung gekommen ist, eine stabile Form annehmen, während sie unter günstigen Bedingungen gewissermassen im status nascens gleich weiter zersetzt werden. Was das Vorkommen der Stärkeumwandlungsprodukte in der Bierwürze betrifft, so findet man in normalen Würzen kein Amylodextrin mehr und von Erythrodextrin nur Spuren, wenigstens in Würzen von dunklem Malze; ob in Würzen für lichte Biere Erythrodextrin vorkommt, erscheint mir fraglich; in grösseren und wechselnden Mengen finden sich neben Maltose stets Achroodextrin I, Achroodextrin II und Isomaltose.“

Hieran wäre noch anzuschliessen, dass *Lintner* später, in Gemeinschaft mit *Düll*, Angaben über den Abbau der Stärke durch Säuren,

speziell Oxalsäure, gemacht hat und hiebei noch 2 weitere Erythrodextrine beobachtet, sowie konstatiert hat, dass Maltose hiebei nicht entsteht. Er giebt hiefür folgende vergleichende Zusammenstellung:

Mit Oxalsäure:	Mit Diastase:
Amylodextrin	Amylodextrin
Erythrodextrin I	Erythrodextrin I
Erythrodextrin IIα	—
Erythrodextrin IIβ	—
Achroodextrin I	Achroodextrin I
Achroodextrin II	Achroodextrin II
Isomaltose	Isomaltose
—	Maltose
Dextrose	—

Das Sudhaus. Die Vorgänge des Maischens und des später zu besprechenden Kochens und Hopfens der Würze spielen sich im Sudhause ab. Es sei deshalb hier zunächst in Fig. 155 *(Muspratt)*

Fig. 155.

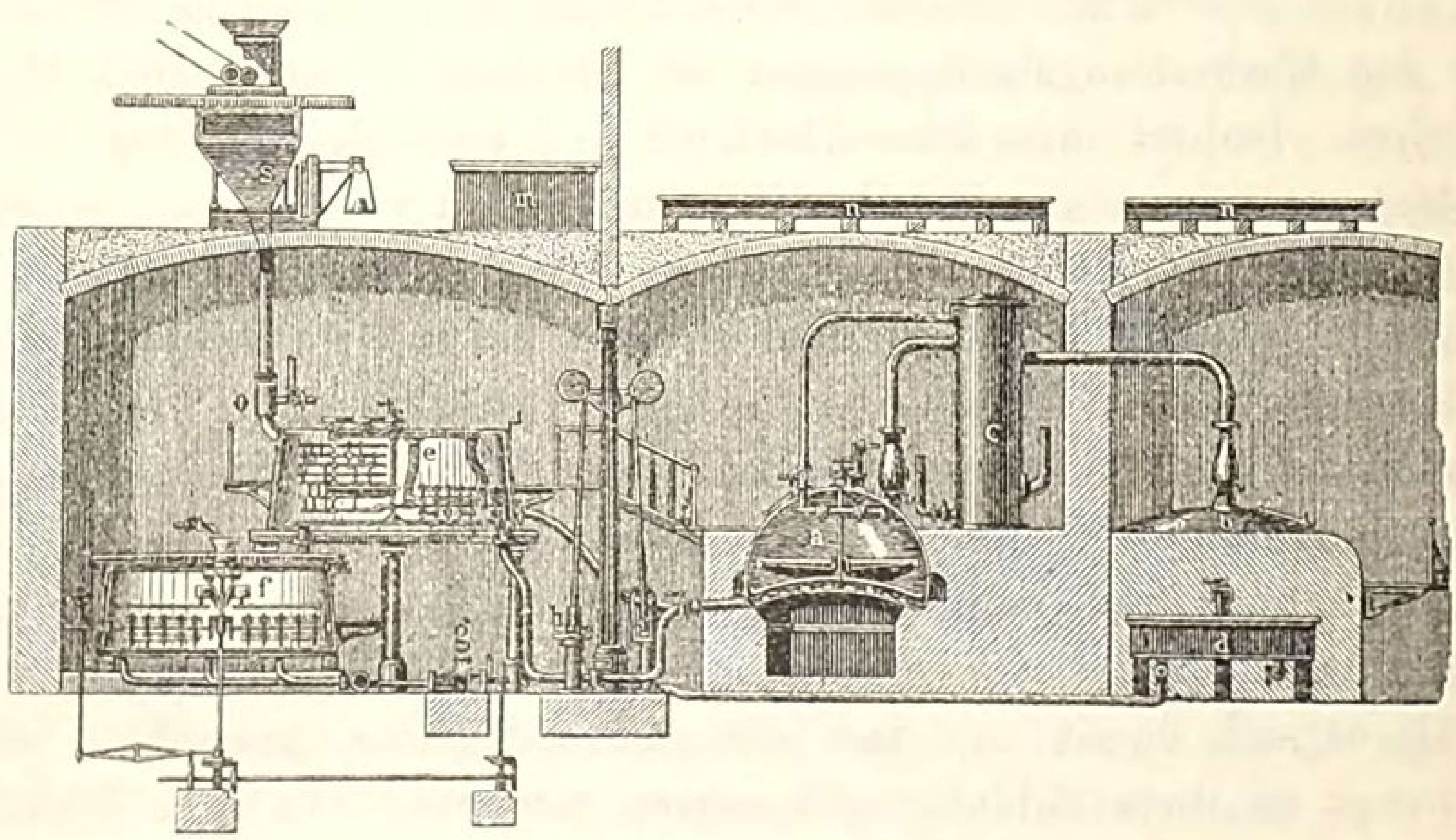


Abbildung eines Sudwerkes gegeben und die einzelnen Teile desselben etwas näher besprochen.

Während für kleinere Brauereien ein „einfaches Sudwerk“ ausreicht, bei dem der Maischbottich zugleich als Läuterbottich, die Würzepfanne zugleich als Maischkessel dient, sind beim „doppelten Sudwerk“ diese vier Teile getrennt vorhanden.

Der Maischbottich (e), in dem das eigentliche Maischen stattfindet, ist kreisrund aus Holz oder Eisen hergestellt und mit einem Rührwerk, der „Maischmaschine“, versehen. In Verbindung mit dem Maischbottich steht dann der Vormaischapparat (o), in welchem

das von der Malzquetsche kommende Malzschrot mit Wasser gemischt und so ein Verstäuben desselben verhütet wird. — Der zum Abläutern der fertigen Maische dienende Läuterbottich (f) ist ähnlich, wie der Maischbottich, aus Holz oder Eisen konstruiert und enthält einen Seihboden (Läuter- oder Senkboden), auf dem sich die ausgezogenen Rückstände der Malzkörner, die „Treber", ablagern und so eine Filtrierschicht bilden. Dieser Boden besteht aus gelochten oder geschlitzten Eisen- oder Kupferplatten, die mit Füssen versehen sind. Zum Auswaschen der Treber dienen Anschwänzvorrichtungen, z. B. nach dem Prinzipe des *Segner*'schen Wasserrades konstruiert; die Treber werden zu diesem Behufe mittelst der im Bottich angebrachten „Aufhackmaschine" gelockert. — Der Maischkessel (a), zum Erwärmen der Maische dienend, ist meist rund mit einwärts gewölbtem Boden, aus Eisen oder Kupfer konstruiert, mit gewölbtem Deckel und, zur Verhütung des Anbrennens der Maische, mit einem einfachen Rührwerke oder mit am Boden schleifenden Ketten versehen. — Die Würzepfanne (b) ist rund oder viereckig, aus Kupfer, auch aus Eisen konstruiert, gleichfalls mit Dunsthaube versehen. An die Würzepfanne schliesst sich an der „Hopfenseiher" (d), ein viereckiger Kasten mit Siebplatten zum Zurückhalten des extrahierten Hopfens. Das Heizen der Pfannen erfolgt meist durch direkte Feuerung. — Ausserdem haben wir im Sudhause Pumpen (g und h): Die „Maischpumpe" hat die gekochte Würze aus dem Kessel in den Bottich zurückzubringen. Die „Würzepumpe" dient dort, wo der Lauterbottich über der Pfanne steht, lediglich dazu, die Würze auf die Kühlschiffe (n) zu befördern; bei tiefer stehendem Läuterbottich hat dieselbe auch den Transport der Würze, die in diesem Falle meist sich in einem vertieft im Boden angebrachten kupfernen „Grand" sammelt, aus diesem in die Pfanne zu besorgen. — In der Abbildung ist ferner noch ein Wasserreservoir (m) eingezeichnet.

Gewinnung der Würze. Die Gewinnung der Würze zerfällt nun in das Maischen und das Abläutern; voraus geht das Schroten des Malzes. Letzteres geschieht auf der Malzquetsche oder Schrotmühle, meist mit zwei Walzenpaaren konstruiert, welche nacheinander vom Malze durchlaufen werden und so gestellt sind, dass beim Schroten des Malzes die Hülsen nicht zu stark zerkleinert, die Mehlkörper dagegen möglichst zerteilt werden. (Die Hülsen sollen später als Filtrierschicht dienen und sich dann nicht zu dicht zusammenlagern).

Bezüglich des eigentlichen Maischverfahrens ist dann zunächst zu erwähnen, dass wesentlich zwei Hauptverfahren in Uebung

sind: Das Decoctions- oder Kochverfahren und das Infusions- oder Aufgussverfahren, beide in verschiedenen Modifikationen ausgeführt und kombiniert.

Beim Decoctionsverfahren steigert man die Temperatur der Maische bis zur Abmaischtemperatur (60° R.) in der Weise, dass wiederholt ein bestimmter Teil der Maische gekocht und dann wieder zu dem nicht gekochten Reste gebracht wird. Beim Infusionsverfahren findet ein Kochen der Maische nicht statt: bei „abwärts maischender“ Infusion trägt man das Malzschrot in heisses Wasser ein, so dass nach dem Mischen von Malz und Wasser die gewünschte Temperatur erreicht wird; bei „aufwärtsmaischender“ Infusion mischt man das Schrot mit kaltem Wasser und bringt dann durch heisses Wasser oder Dampf die Maische auf die richtige Temperatur. Das Decoctionsverfahren ist in Deutschland und Oesterreich für untergährige Biere allgemein üblich und sei hier allein näher besprochen; das Infusionsverfahren wird namentlich in England angewendet.

Decoctionsverfahren. Von den Decoctions-Verfahren ist das bayrische oder Dickmaisch-Verfahren folgendes: „Schüttung“ (= Malz) und „Guss“ (= Wasser) stehen in bestimmtem Verhältnis und zwar kann man das doppelte an Wasser rechnen von der zu erzielenden Biermenge: zwei Drittel als „Hauptguss“ für den Maischprozess, ein Drittel als „Nachguss“ für das Aussüssen der Treber. Beim bayrischen Verfahren beträgt der Guss ca. 220 l Wasser auf 1 hl Malz; hievon dienen 120 l Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Vermischung mit dem Malzschrot (zum „Einmaischen“ oder „Einteigen“), 100 l werden in der Pfanne zum Kochen gebracht. Beim Einteigen geht das Malzschrot durch den „Vormaischer“, wo es mit Wasser gemischt wird; während des Einteigens ist das Rührwerk in Gang. Nun beginnt man meist direkt mit dem „Maischen“, indem man durch Zugeben von kochendem Wasser aus der Pfanne oder aus einem Vorwärmer die Temperatur der Maische in 20—30 Minuten auf 28° R. bringt. Dann wird das Maischen meist so weiter geführt, dass dreimal ein Anteil der ganzen Maische zum Kochen erhitzt und dann wieder zum Reste zurückgegeben wird, so dass in drei Abschnitten die Abmaischtemperatur (56—60° R.) erreicht wird: man kocht zwei „Dickmaischen“ und eine „Lautermaische“. Bei den Dickmaischen sucht man möglichst viel feste Teile der Maische in die Maischpfanne zu bringen, während die Lautermaische mehr aus dem dünnflüssigen Teile besteht.

Beim ersten Dickmaischkochen bringt man etwa ein Drittel

der ganzen Maische in die Pfanne und erhitzt in ca. 1/2 Stunde zum Kochen; nach dem Zurückbringen des gekochten Teiles in den Maischbottich steigt dort die Temperatur auf 40—43° R. Beim zweiten Dickmaischkochen erreicht man im Bottich die Temperatur von 50—52° R. Zum Lautermaischkochen nimmt man soviel der durch Absetzen geklärten Lautermaische, dass nach dem Kochen und Zurückpumpen derselben die Temperatur im Maischbottich auf 56 bis 60° gebracht wird. Nach dem unter beständigem Gange des Rührwerks erfolgten Zurückbringen der Lautermaische lässt man zum „Abmaischen“ das Rührwerk noch 20—30 Minuten in Bewegung. Die Gesamtmaische bleibt nun bei Abmaischtemperatur 1/2—1 Stunde lang ruhig stehen („auf der Ruhe“) und dann folgt das Abläutern. Die ganze Dauer des Maischprozesses mit 2 Dickmaischen und 1 Lautermaische vom Beginne des Einmaischens bis zum Abmaischen beträgt ca. 5 Stunden.

Ueber die wiener und die böhmische Braumethode ist beifolgende Tabelle (*Muspratt;* s. n. S.) zu vergleichen!

Ueber die Vorgänge beim Decoctionsverfahren äussert sich *Lintner (Handb. d. landw. Gew.)* in folgender Weise:

„Es gilt als Ergebnis praktischer Erfahrung, dass das Dickmaischverfahren besonders geeignet ist zur Erzeugung haltbarer und namentlich vollmundiger Biere.

Betrachten wir die einzelnen Phasen des Decoctionsverfahrens, so gilt das Einteigen und Zubrühen von heissem Wasser bis zu einer Temperatur von 27—28° R. hauptsächlich der Lösung der Diastase und der Durchdringung des Stärkemehls mit Wasser, wodurch dasselbe für die Aufschliessung bei höherer Temperatur vorbereitet wird. Um diesen Zweck möglichst vollständig zu erreichen, ist es bei weniger gutem Malze nicht unvorteilhaft, die Maische bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 St. stehen zu lassen. Auch das Einteigen gleich mit lauwarmem Wasser kann nicht als ungeeignet bezeichnet werden. Nach beendigtem Einteigen haben wir also hauptsächlich eine je nach dem Fermentativvermögen des Malzes mehr oder weniger diastasereiche Lösung, von welcher auch die Stärkekörnchen durchdrungen sind, ohne dass indessen bei der Temperatur von 28° eine erhebliche Einwirkung auf das Stärkemehl stattfände.

Ein Drittel der ganzen Maische wird nun als erste Dickmaische gekocht. Es empfiehlt sich für vollmundige Biere die Maische möglichst dick zu schöpfen. Hierdurch erreicht man zweierlei, einmal wird weniger Diastase vernichtet, andererseits bringt man mehr Schrot zum

Tabelle zum Vergleiche der wichtigsten Braumethoden zur Darstellung untergähriger Biere.

Methode	Schüttung	Wasser zum Maischen	Wasser zum Nachguss	Brauverfahren	Maisch-temperaturen	Hopfen-menge	Art des Hopfengebens	Dauer des Würzekochens	Temperatur beim Hefegeben	Menge der Stellhefe auf 100 l	Dauer der Gährung	Saccharometer-Anzeige beim Anstellen	Saccharometer-Anzeige nach der Hauptgährung
	kg	l	l			kg		St.		ccm	Tage	% Balling	% Balling
Wiener	100	247	280	Wassermaische I Dickmaische kocht $\frac{1}{4}$ St. II Dickmaische kocht $\frac{1}{4}$ St Lautermaische kocht 25—30 M. Ruhe 15—20 M.	35° C 47° 60° 72—74°	1,5	$\frac{1}{3}$ wird gleich beim Aufkochen der Würze, die andern $\frac{2}{3}$ werden aber erst $\frac{3}{4}$ St. vor dem Ende des Würzekochens zugegeben.	2	4—5° C	375	14	13	7
Bayrische	100	374	236	Wassermaische I Dickmaische kocht $\frac{3}{4}$ St. II Dickmaische kocht $\frac{3}{4}$ St. Lautermaische kocht $\frac{1}{2}$ St. Ruhe $\frac{3}{4}$ St.	34° 53° 65° 75°	1,8	Aller Hopfen wird zugleich mit der Würze in die Pfanne gegeben.	2	5° C	500	10—12	13	6,5
Böhmische	100	264	264	Wassermaische I Dickmaische kocht $\frac{1}{4}$ St II Dickmaische kocht $\frac{1}{4}$ St. Lautermaische kocht 25 M. Ruhe $\frac{3}{4}$ St.	35° 52° 65° 74—75°	2,24	Wie bei dem bayrischen Verfahren, oder etwa $\frac{1}{6}$ kommt sogleich in die Pfanne und der Rest wird zugegeben, sobald die Würze zu kochen anfängt.	2	5° C	500	10—12 aber auch 14—18	12 (auch 10)	5,8—6 aber auch 4,5—5

Auskochen und dadurch mehr der gummiartigen Substanzen in Lösung, welche für die Vollmundigkeit des Bieres von Bedeutung sind, und mehr Stärke zur Aufschliessung. Die in der Dickmaische befindliche Diastase wird natürlich vernichtet; aber da die Kochtemperatur bezw. die Temperatur von 64° R. nur allmählich erreicht wird, so ist der Diastase vorher ausreichend Spielraum gegeben, um auf das Stärkemehl einzuwirken. Schon bei 44° R. wird die Stärke von der Diastase erheblich angegriffen, bei 50—52° ist die Zuckerbildung am intensivsten und selbst bei 56° R. vermag die Diastase, sofern sie in genügender Menge vorhanden ist, noch reichlich Zucker (Isomaltose) zu bilden. Zwischen 55 und 64° endlich vermag sie noch lösend auf das Stärkemehl einzuwirken. Ueber 64° erlöscht die Wirkung der Diastase. Durch das nun folgende Kochen wird einerseits die noch nicht oder unvollständig umgewandelte Stärke für die spätere Einwirkung der Diastase vorzüglich vorbereitet, Gummikörper und andere Extraktivstoffe werden gelöst, Eiweisskörper ausgeschieden und leicht veränderliche Kohlenhydrate (Isomaltose, Levulose) der Maische karamelisiert. Nach *Griessmayer* findet beim Kochen der Würze die Bildung peptonartiger Proteïnstoffe statt. So ist das Dickmaischkochen in verschiedener Richtung von Einfluss auf die Beschaffenheit des zu erzielenden Bieres.

Wird nun die gekochte Maische in den Bottich zurückgebracht, so vermag bei einer Temperatur von 40—42° die in dem nicht gekochten Rest ungeschwächt vorhandene Diastase auf die in der Dickmaische befindlichen Dextrine, Isomaltose und verkleisterte Stärke sehr energisch einzuwirken, während bei obiger Temperatur nun auch die nicht gekochte Stärke angegriffen wird.

Beim Kochen der zweiten Dickmaische wiederholen sich im Wesentlichen die Vorgänge, wie bei dem der ersten. Nach dem Zurückbringen der gekochten Maische in den Bottich ist mit 50—52° R. jene Temperatur erreicht, bei welcher die Malzstärke durch die Diastase fast völlig umgewandelt wird in Maltose, Isomaltose und Dextrin. Hätte man es mit reiner Malzstärke zu thun, so wäre es für die Zwecke der Stärkeumwandlung kaum nötig, höher zu gehen. Im Malzschrot und zur Aufschliessung beim Darren etwa ungünstig veränderter Stärkekörnchen, wie sie im besten Malz vorkommen, ist jedoch die Erreichung der Abmaischtemperatur von 57—60° R. unbedingt nötig. Dieselbe erreicht man durch das Lautermaischkochen."

„Lediglich im Hinblicke auf die Stärkeumwandlung erscheint das Decoctionsverfahren umständlich und zeitraubend.

In dieser Hinsicht würde eine aufwärtsmaischende Infusion mit

Regulierung der Temperaturen durch indirekten Dampf am besten entsprochen. Allein nichts destoweniger darf man das Decoctionsverfahren keineswegs als unrationell, wie das zuweilen geschieht, bezeichnen. Wir müssen hier die Erfahrungen der Praxis wohl beachten, welche nach diesem Verfahren vortreffliche Resultate erzielte. Der Stärkeumwandlung trägt auch das Decoctionsverfahren in ausreichendem Masse Rechnung. Ja, man hat es bei entsprechender Kenntnis des Maischmaterials besser als bei einem andern Verfahren in der Hand, das Verhältnis von Zucker zu Dextrin in der Würze zu regeln. Das Kochen der Maische wirkt erfahrungsgemäss auf die Beschaffenheit der Würze für die Gährung günstig ein, wenn wir auch zur Zeit den Grund hiefür nicht anzugeben vermögen. Wie fast alle Operationen in der Brauerei, so darf auch das Maischen nicht streng schablonenmässig vorgenommen werden. Bei gründlicher Kenntnis der massgebenden Faktoren können dieselben in verschiedener Weise modifiziert werden.

Die Infusionsverfahren, richtig ausgeführt, nützen unstreitig das Fermentativvermögen der vorhandenen Diastase besser aus, als die Decoctionsverfahren. Die Infusionsbiere zeigen auch bekanntlich durchweg einen weinigeren Charakter, da sie eben von zuckerreicheren und dextrinärmeren Würzen stammen. Eine langsam aufwärts maischende Infusion mit einer Abmaischtemperatur von 55° R. dürfte am zweckmässigsten erscheinen."

Abläutern. Auf das Maischen folgt nun das Abläutern, d. h. die Trennung der Würze von den Trebern, den festen Rückständen des Malzes. Die Maische gelangt zu diesem Behufe in den Läuterbottich, wo man sie zunächst, wie oben erwähnt, „auf Ruhe" stehen und die Treber sich absetzen lässt. Dann lässt man sie unter dem Siebboden abfliessen in die Würzepfanne; die trüb ablaufenden ersten Anteile lässt man nochmals durch die aus den Trebern sich bildende Filtrierschicht laufen. Ist die Würze abgelaufen, so folgt, um noch die von den Trebern zurückgehaltene Würze zu gewinnen, der Nachguss (das Anschwänzen), wobei unter Aufhacken der Treber mit der „Aufhackmaschine" mit Wasser von 60° R. abgesüsst wird. Die so gewonnenen „Nachgusswürzen" werden meist in die Würzepfanne zu der ersten Würze, der sog. „Vorderwürze" gegeben und dort mit verarbeitet; in einigen Gegenden werden aus der Nachgusswürzen Dünnbiere (Schöps, Heinzel etc.) bereitet.

Die im Läuterbottich hinterbleibenden Treber werden als Futtermittel entweder frisch verwertet oder, da sie in Folge eintretender Milchsäuregährung rasch verderben, durch Trocknen (in den Treber-

trockenmaschinen) konserviert. Sie enthalten viel Nährstoffe und besitzen nach *Behrend* folgende Zusammensetzung *(Lintner)*:

	Wasser	Rohproteïn	Rohfett	Stickstofffreie Extraktivstoffe	Rohfaser	Phosphorsäure	Kali
Frisch:	80,3	4,68	1,02	9,52	1,02	0,346	0,026
In der Trockensubstanz:	—	23,47	5,12	47,96	18,62	1,74	0,13

III. **Kochen und Hopfen der Würze.** Durch das Würzekochen soll, ausser Konzentrierung der durch die Nachgüsse verdünnten Würze, die Aufnahme gewisser Bestandteile des Hopfens und die Ausscheidung coagulierbarer Eiweissstoffe erreicht werden.

Der Hopfen, wie er in der Brauerei verwendet wird, besteht aus den weiblichen Blütendolden der Hopfenpflanze (Humulus lupulus), die seit etwa dem 14. Jahrhundert für Brauzwecke kultiviert wird. Diejenigen Bestandteile, um deren willen der Hopfen benutzt wird, finden sich unter den dachziegelartig angeordneten Deckblättchen der Dolde in kleinen Drüsen, dem sog. Hopfenmehl oder Lupulin. Der Gehalt des Hopfens an Mehl und die Menge der darin enthaltenen wirksamen Stoffe schwankt nach Boden, Klima, Witterung und Kultur innerhalb weiter Grenzen, ebenso der Ertrag in den einzelnen Jahren. Vorzüglich geschätzt sind die böhmischen Hopfen (Saaz etc.), die bayrischen (Spalt, Hersbruck etc.), dann manche englische Sorten (Canterbury, Kent, Sussex); auch andere Gegenden produzieren guten Hopfen. Da der Hopfen leicht verdirbt, wenn er feucht aufbewahrt wird, muss der grüne Hopfen auf Darren getrocknet werden. Hiebei wird er meist, behufs Konservierung, geschwefelt, indem durch Verbrennen von Schwefel erzeugte schweflige Säure über den trocknenden Hopfen geleitet wird. Er wird dann in Säcke fest eingepresst und soll folgende Merkmale zeigen: Es sollen die Dolden nicht entblättert sein und frische, rötlich- oder grünlichgelbe Färbung zeigen. Beim Zerreiben soll sich der Hopfen recht harzig und klebrig zeigen und rein aromatischen, nicht scharfen Geruch zeigen.

Als Bestandteile des Hopfenmehls sind anzuführen: Hopfenöl, aus einem Terpen und einem sauerstoffhaltigen Anteile bestehend; der sauerstoffhaltige Anteil scheint beim Lagern in Baldriansäure überzugehen; findet sich etwa zu 0,4—0,5 %. — Hopfenbittersäure (Lupulinsäure), krystallinisch zu erhalten, aber an der Luft verharzend. Die „Bittersäure" selbst soll nicht bitter schmecken, wohl aber das entstandene Hopfenharz. Dasselbe scheint aus mehreren löslichen und unlöslichen Harzen zu bestehen. Mit den Harzen ist wohl

der konservierende Bestandteil des Hopfens identisch, der für Spaltpilze, besonders das Milchsäurebakterium, giftig ist. — Hopfengerbsäure; auch alkaloidartige Bestandteile (Hopein? Morphin?)

Die Menge des der Würze zugesetzten Hopfens schwankt nach den Anforderungen des Publikums an den Geschmack des Bieres, ob bittrer oder süsser, innerhalb ziemlich weiter Grenzen; auch die Art des Zusatzes ist verschieden: oft wird Alles gleich beim Beginne des Kochens zugegeben, oft zunächst nur ein Teil und der Rest dann später kurz vor Beendigung desselben (vgl. pag. 782).

Was das Kochen in der Würzepfanne (im Hopfenkessel) selbst betrifft, so wird, sobald der Boden des Kessels mit Würze bedeckt ist, schwach gefeuert, damit nicht Abkühlung der vom Läuterbottich kommenden Würze auf die Temperatur der Milchsäurebildung stattfinde. Ist Alles in der Pfanne, so beginnt das Kochen, das beim Decoctionsverfahren durchschnittlich 2 Stunden (für starke Würzen etwas länger, für schwache etwas kürzer) dauert; Infusionswürzen müssen länger gekocht werden. Zuletzt soll die Würze „gebrochen" sein, d. h. die coagulierten Eiweissstoffe sollen sich im „Schaugläschen" in dichten Flocken von der klaren Flüssigkeit geschieden zeigen und sich rasch zu Boden setzen.

Beim Kochen geht in das Bier etwas Hopfenöl, dann Hopfenharz (zum Teil aus der Hopfenbittersäure entstanden) über, sowie Hopfengerbsäure, die mit den Eiweissstoffen unlösliche Verbindungen bildet. (Die Hauptmenge der Eiweissstoffe wird übrigens durch Coagulation gefällt.) Der Hopfen beteiligt sich so an der Geschmackbildung, wie er auch, besonders das Harz, konservierend wirkt.

Nach beendigtem Kochen fliesst die „gehopfte Würze" durch den Hopfenseiher, wo die Hopfenrückstände und die coagulierten Eiweissstoffe zurückgehalten werden.

Kühlen der Würze. Ehe die Würze zum Behufe der Gährung mit Hefe versetzt werden kann, muss sie auf die Gährtemperatur (für Untergährung auf 4—5° R., für Obergährung auf 10—16° R.) gekühlt werden. Dies muss rasch erfolgen, da sonst gerade bei mittlerer Temperatur die Spaltpilze günstige Entwicklungsbedingungen finden würden. Die Abkühlung erfolgt meist noch auf den Kühlschiffen, auf welche die Würze aufgepumpt wird. Diese Kühlschiffe sind flache, aus Eisenblech oder verzinntem Kupfer hergestellte flache Gefässe, die meist über dem Sudhause im Kühlhause an luftigem, ventilierbarem Orte Aufstellung finden. Zur Beförderung der Abkühlung wird mit Krücken gerührt oder kreisen Windflügel über der zu kühlenden Würze.

Was von Eiweissflocken oder Hopfenteilchen durch den Hopfenseiher durchgegangen, scheidet sich hier nun in der Ruhe ab, es scheiden sich ferner auch sonstige Proteinstoffe aus; der Absatz ist das sog. Kühlgeläger, das zur Gewinnung der anhängenden Würze in „Trubsäcken“ gesammelt wird. (An den Wandungen des Schiffes setzt sich ein aus anorganischen und organischen Stoffen bestehender, festhaftender Belag, der sog. „Bierstein“, ab.) Die Würze nimmt beim Kühlen Sauerstoff auf, was für die Gährung günstig ist.

Da in grösseren Betrieben das Kühlschiff zur völligen Kühlung meist nicht ausreicht, werden vielfach Kühlapparate nebenbei benutzt, in denen schliesslich die Würze durch Eis- oder Wasserkühlung auf die Gährtemperatur gebracht wird. Es sind dies entweder geschlossene Kühlapparate, in denen die Würze in geschlossenen Röhren fliesst (Schlangen-, Kasten- und Gegenstromkühler) oder offene Apparate, bei denen sie über horizontale, von Wasser durchflossene Röhren herabrinnt (Berieselungskühler, deren einer bei „Spiritus“ besprochen werden soll).

Zusammensetzung der Würze. Für die Zusammensetzung des zu erzielenden Bieres ist selbstverständlich entscheidend die Zusammensetzung der Bierwürze, deren Kohlenhydrate z. T. im Biere bleiben, z. T. durch Vergährung den Alkohol liefern. Die Konzentration der Würze wird im Betriebe aräometrisch unter Verwendung des *Balling*schen Saccharometers ermittelt. Dasselbe giebt die Gewichtsprozente an Rohrzucker in einer Rohrzuckerlösung von 14° R. an; wenn es auch strenge genommen hier ganz richtige Resultate nicht liefern kann, ist es doch für die Kontrolle des Betriebes ausreichend. Nach *Lintner* beträgt die Konzentration der Würze („Stammwürze“) bei

leichten (Abzug-)Bieren	9—10	% Balling
Schenk-(Winter-)Bieren	12—13	„ „
Lager-(Sommer-)Bieren	13—14,5	„ „
Bock, Salvator, Doppelbieren	15—20	„ „
Tafelbieren	25	„ „

„Der Extrakt der (gehopften) Bierwürze setzt sich zusammen aus Dextrin, Maltose, Isomaltose, Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose, Gummikörpern, Röststoffen (Caramel u. dgl.), stickstoffhaltigen Körpern (Eiweissstoffe, Amide, Asparagin, Cholin), löslichen Hopfenbestandteilen (Bitterstoffe, Gerbstoffe u. a.) und Mineralstoffen. In überwiegender Menge sind im Würzeextrakt Maltose und Dextrin vorhanden, nämlich 50—60 % Maltose (und Isomaltose) und 15—25 % Dextrin.“

IV. **Gährung.** Die gehopfte und gekühlte Würze gelangt

zur Gährung, die meist durch Zusatz von Hefe eingeleitet wird und nur selten (in Belgien) als Selbstgährung (spontane Gährung, wie bei Wein durch zufällig in die Würze gekommene Keime verursacht) erfolgt. Bei der Gährung haben wir (vgl. pag. 741) zu unterscheiden zwischen Untergährung und Obergährung. Bei der Untergährung, die bei 4—8° R. verläuft, scheidet sich die Unterhefe auf dem Boden des Gährgefässes aus, bei der Obergährung, die bei 10 bis 15° R. sich abspielt, sammelt sich die Oberhefe grösstenteils als Schaum an der Oberfläche der gährenden Würze.

Die Untergährung ist es hauptsächlich, die in Deutschland und Oesterreich zur Erzielung haltbarer Fassbiere verwendet wird; nur Weissbiere und Biere geringerer Haltbarkeit für mehr lokalen Konsum werden bei uns durch Obergährung gewonnen. In England dagegen werden extrakt- und alkoholreiche, sehr haltbare Biere durch Obergährung erzeugt.

Wir werden hier die Untergährung spezieller besprechen; vorher noch Folgendes: Durch die Gährung entsteht aus den vergährbaren Kohlehydraten der Würze der Alkohol, der das Bier als gegohrenes Getränke charakterisiert. Bei Untergährung und Obergährung haben wir, wie zu besprechen, zwischen der „Hauptgährung“ und der darauf folgenden „Nachgährung“ zu unterscheiden. Bei der Hauptgährung nun vergähren von den Kohlehydraten der Würze die leicht vergährbaren (Maltose, Rohrzucker, Dextrose, Levulose) so gut wie vollständig, während die langsamer vergährende Isomaltose als Material für die Nachgährung hinterbleibt. „Je nach der ursprünglich vorhandenen Menge der Isomaltose, je nach der Heferasse und der Temperatur des Lagerkellers, bleibt auch mehr oder weniger derselben als Bestandteil des Bieres übrig. Völlig unvergährbar sind die Dextrine. Je mehr Dextrine in der Würze vorhanden sind, desto niedriger wird der Vergährungsgrad (Zahl welche angiebt, wieviel von 100 Gewichtsteilen des Gesamtextraktes vergohren ist). Das Verhältnis der vergährbaren Kohlehydrate der Würze zu den unvergährbaren wird durch den diastatischen Prozess beherrscht und kann in der Praxis innerhalb weiter Grenzen geregelt werden. Am sichersten gelingt dies bereits durch entsprechende Massnahmen bei der Malzbereitung, insbesondere beim Darren, indem durch die Darrdauer und die Temperaturregulierung mehr oder weniger von der Diastase des Grünmalzes zerstört wird. Je diastasereicher das Malz ist, um so mehr Maltose entsteht aus der Stärke beim Maischen, um so höher wird der Vergährungsgrad und umgekehrt. Schwieriger ist es schon durch Modifikationen im Maischprozess auf den Vergährungsgrad einzuwirken. Wir

bemerken daher, dass überall, wo man Biere von niedrigem Vergährungsgrad erzeugt, bereits in der Malzbereitung darauf hingearbeitet wird."

Hefereinzucht. Wie wir früher (pag. 742) gesehen, ist zur Erzielung einer reinen Gährung die Verwendung geeigneter Hefe erforderlich, besonders einer solchen, die von Spaltpilzen und wilden Hefen frei ist. Da nun die im Betriebe vor der Gährung zugesetzte Hefe sich bei jeder Gährung aufs Zwei- bis Dreifache vermehrt, kann man ein und dieselbe Hefe öfters wieder benutzen, wenn man nach der Hauptgährung die Unterhefe sammelt und wäscht, die unreine Oberhefe dagegen entfernt. Doch entartet in Folge des Hineinkommens von wilder Hefe und Spaltpilzen die Hefe allmählich und muss dann durch neue Hefe ersetzt werden. Früher und auch jetzt noch z. T. führt man dann Hefe einer andern Brauerei in den Betrieb ein, doch wendet man sich mit Recht immer mehr der Hefereinzucht zu.

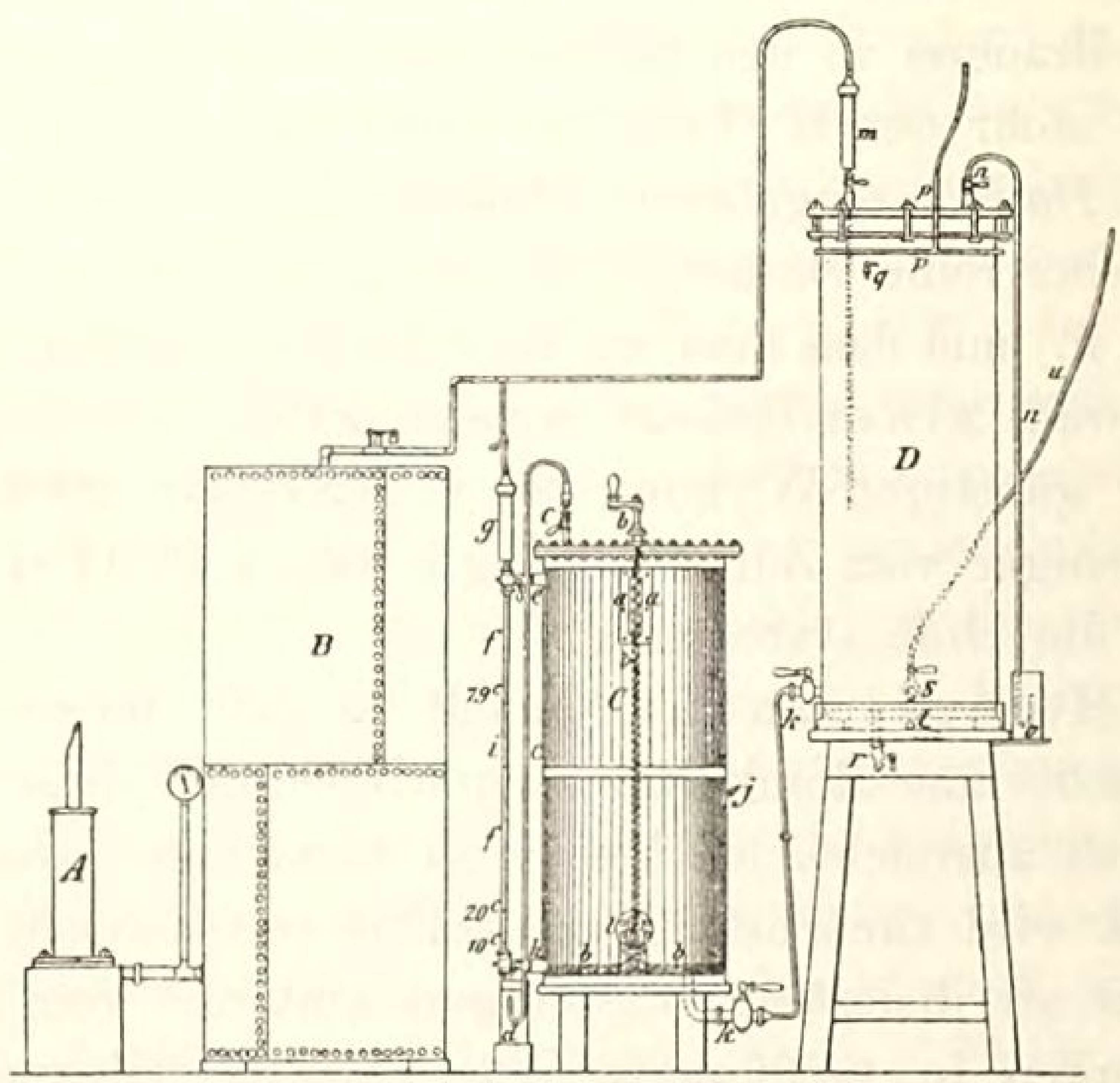
Die von *Hansen* eingeführte Hefereinzucht beruht auf der Thatsache, dass eine reine Brauereihefe aus einer einzigen Art besteht (vgl. pag. 741 ff.) und dass man ein Bier von bestimmtem Charakter durch passende Auswahl einer Hefeart erzielen kann. Während man früher bezüglich der günstigen Wirkung der in der Brauerei verwendeten Hefe mehr oder weniger vom Zufall abhängig war, züchtet man jetzt für die Brauerei die Hefe systematisch.

Bei der Hefereinzucht handelt es sich darum, zunächst aus einer Hefezelle eine Reinkultur zu gewinnen und diese dann zu einer für den Betrieb ausreichenden Menge zu vermehren. Das Verfahren ist folgendes: Es wird zunächst junge, kräftig vegetierende Hefe in einem Kölbchen mit sterilisiertem Wasser gemischt und von dieser Flüssigkeit ein Tropfen in verflüssigte Würzegelatine (Bierwürze mit 5 % Gelatine) gebracht. (Die Gelatine hält durch ihr Erstarren die Hefezelle an ihrem Platze fest.) Man verteilt dann die Hefezellen in der Würzegelatine und breitet einen Tropfen auf einem Deckglase in dünner Schicht aus. Das Deckglas legt man auf einen kleinen Glasring, der auf einem Objektträger festgekittet ist, bringt in diese sog. feuchte Kammer einen Tropfen sterilisierten Wassers und sucht unter dem Mikroskope die Gelatineschicht nach einzeln liegenden Hefezellen ab. Haben sich aus den Zellen nach 2—3 Tagen Kolonien entwickelt, so überträgt man von diesen etwas Hefe in sterilisierte Würze, die sich in einem sog. *Pasteur*'schen Kolben befindet. Hier vermehrt sich die Hefe und liefert eine (mikroskopisch zu prüfende) Reinkultur. Die Hefe wird dann in grösseren Kolben mit etwa ein Liter Würze und dann in analog konstruierte kupferne Gefässe mit 10 l Inhalt übertragen,

Alles unter den nötigen Vorsichtsmassregeln. Die weitere Vermehrung geschieht dann meist im Gährkeller durch Zugeben dieser Hefemischung zu Würze.

Da nun die in den Betrieb eingeführte Würze wieder durch wilde Hefen verunreinigt werden kann, was besonders in den Herbstmonaten zur Zeit der Obstreife leicht eintritt, so müsste man von Zeit zu Zeit wieder eine neue Reinkultur einführen, was immerhin umständlich ist. Deshalb haben *Hansen* u. A. Apparate zur kontinuierlichen Massenproduktion absolut reiner Hefe im Gährkeller konstruiert. Einen *Hansen-Kühle*'schen Reinzuchtapparat giebt Fig. 156 *(Lintner, Hdb. d.*

Fig. 156.



landw. Gew.). Der Apparat hat drei Hauptteile: 1) die Abteilung für das Lüften, bestehend aus der Luftpumpe A und dem Luftbehälter B, 2) den Gährcylinder C und 3) den Würzecylinder D. Die Pumpe A, durch Maschinenkraft getrieben, nimmt die Luft durch ein Vorfilter auf; der Luftbehälter B ist mit Manometer und Sicherheitsventil versehen und wird mit Luft von 1—4 Atm. Spannung gefüllt. Der Gähr- und der Würzecylinder sind aus Kupfer gearbeitet. Durch den Deckel des Gährcylinders C geht ein Rührapparat b, ferner das Rohr c, dessen untere Mündung (bei d) in Wasser taucht. Etwas unterhalb des Deckels zweigt ein horizontales Rohr e ab, an welchem sich ein Hahn befindet, mittelst dessen das Innere des Cylinders mit dem Standrohre f in Verbindung treten kann. Dieses ist oben mit dem Filter g (gefüllt mit

sterilisierter Baumwolle) und unten ebenfalls mit einem Hahn und einem horizontalen Rohre h verbunden. Um das Glasrohr stärker zu machen, ist in der Mitte ein Kautschukschlauch i eingeschoben. Das Standrohr hat 3 Marken in 10, 20 und 79 cm Höhe (vom Boden des Cylinders gerechnet); bis zur obersten Marke gefüllt, hält der Cylinder 170 l Würze. Auf der entgegengesetzten Seite des Cylinders befindet sich ein etwa 1 ½ cm langes, durch Kautschukschlauch mit Quetschhahn und Glasstöpsel verschlossenes Rohr; vom Boden des Cylinders geht ein Rohr k aus zur Verbindung mit dem Würzecylinder; der Hahn l dient zum Abzapfen des Bieres und der Hefe.

Der Würzecylinder D steht etwas höher, als der Gährcylinder. Der Deckel trägt ein Filter m, das mit einem in den Cylinder hineinragenden Rohre in Verbindung steht, am untern, geschlossenen Ende mit Löchern versehen ist und zum Lüften der Würze dient. Rohr n entspricht dem Rohre c des Gährcylinders und taucht gleichfalls in ein Gefäss o mit Wasser. Der Cylinder ist oben in der Nähe des Deckels mit einem Rohre p umgeben, welches von der Innenseite mit kleinen Löchern versehen, an dem einen Ende geschlossen ist und an dem andern mit der Kaltwasserleitung in Verbindung steht. Ausser den am Verbindungsrohre k angebrachten Hähnen sind am Würzecylinder noch drei andere vorhanden. Der Hahn s steht mit der Würzezuleitung in Verbindung, welche von der Hauptleitung zwischen Würzekessel und Kühlschiff abzweigt. Der Hahn r dient zum Abzapfen der ersten kleinen Portion der in den Apparat eintretenden Würze. Durch den Hahn q entweicht beim Beschicken des Cylinders die heisse Luft und schliesslich eine kleine Menge der Würze. Der Cylinder steht endlich in einer flachen Schale, die mit einem Ablaufrohre t für das Wasser versehen ist, das während der Abkühlung an den Wänden des Cylinders herabströmt. Die Aufstellung des Apparats geschieht am besten im Gährkeller selbst.

Zuerst kommt nun die Sterilisierung des Apparates durch Ausblasen mit Dampf; die Filter werden im Trockenapparat sterilisiert. Ist das Ausblasen nahezu vollendet, so lässt man die heisse Würze vom Sudhause in den Cylinder D treten durch Leitung n und Hahn s, bis sie den obern Hahn q erreicht hat; dann wird Hahn s geschlossen. Da die erst eintretende Würze durch den verdichteten Wasserdampf unangenehmen Geschmack annimmt, empfiehlt es sich, diesen ersten Anteil durch Hahn r zu entfernen.

Ist der Cylinder mit Würze beschickt, so schliesst man die Hähne q und s und lässt eine Stunde lang Luft durch das Filter in die heisse Würze einströmen. Das Lüften setzt man aber auch noch mässig fort

während des nun folgenden Abkühlens, welches mittelst des Berieselungsringes p zunächst durch kaltes Wasser bis zur Erreichung einer Temperatur von 10° C. und schliesslich durch Eiswasser bewerkstelligt wird. Die gekühlte und gelüftete Würze lässt man darauf durch das Verbindungsrohr k in den Gährcylinder strömen, jedoch zunächst nur bis zur Höhe des kleinen Rohres j an der Wand des Cylinders. Durch letzteres wird die aus den oben erwähnten Metallkolben gesammelte Hefe in den Cylinder gebracht, dann der Rührapparat in Gang gesetzt und nun der Cylinder bis zur oberen Marke am Standrohre f (= 170 l) gefüllt. Die in diesem Rohre stehende Flüssigkeitssäule wird durch den Druck der vom Filter kommenden Luft in den Cylinder hineingetrieben, wenn man den Hahn an dem oberen, horizontalen Rohre e schliesst und den Hahn am Rohre h öffnet.

Bei gewöhnlicher Gährkellertemperatur kann nach etwa 10 Tagen dem Apparat Hefe entnommen werden. Hiebei wird durch den Hahn l das Bier abgezapft, bis etwas Schaum austritt. Darauf führt man aus dem Würzecylinder bereits fertige Würze bis zu dem mittleren Markstriche am Glasrohr f zu, rührt gut durch und zapft die Mischung von Hefe und Würze in eine vollständig reine Wanne ab, bis die Flüssigkeit im Cylinder den untersten Markstrich erreicht hat. Man füllt nun noch einmal mit Würze bis zur mittleren Marke nach, rührt durch und zieht wieder bis zur unteren Marke ab. Man hat dann im ganzen etwa 50 l herausgenommen. Die im Cylinder zurückbleibende Hefe ist hinreichend eine neue Reinzucht zu geben.

Während des Abzapfens, sowohl der Würze als des Bieres, hat man darauf zu achten, dass unaufhörlich eine passende Menge reiner Luft durch das Filter zuströme. Sobald das Abzapfen aus dem Gährcylinder fertig ist, wird Würze bis zur obersten Marke des Glasrohres hineingefüllt und aufgerührt, womit die neue Zucht in Gang gebracht ist. Mit der dem Apparate entnommenen Hefe, ausreichend für 8 hl Würze, wird möglichst schnell eine neue Gährung in einem gewöhnlichen, gut gereinigten Bottich angestellt.

Verlauf der Gährung. Die Gährung wird eingeleitet durch Zusatz von Hefe zur Würze („Anstellen", „Zeuggeben"); man giebt auf 1 hl Würze 0,4—0,6 l dickbreiiger Hefe zu. Nun wird die Konzentration der Würze und die Temperatur derselben notiert und dies während der Hauptgährung täglich wiederholt. Die Hauptgährung dauert 8—10 Tage; der Verlauf derselben ist folgender: „Die ersten Anzeichen der Gährung geben sich nach etwa 12 bis 20 Stunden durch eine zarte, weisse Schaumdecke zu erkennen,

welche die entweichende Kohlensäure auf der Oberfläche der Würze hervorruft — das Bier macht weiss, es ist angekommen. Die zweite Periode ist die der niederen Kräusen. Wieder nach etwa 24 St. zeigt sich am Rande des Bottichs ein erhabener Schaumkranz, der sich immer mehr vom Rande wegschiebt; man sagt „das Bier bricht auf“ oder es „schiebt herein“. Der sich bildende Schaum nimmt ein eigentümlich zerklüftetes, zackiges, gekräuseltes Aussehen an, das man als „Kräusenbildung“ bezeichnet. So lange dieselbe noch nicht den Höhepunkt ihrer Entwickelung erreicht hat, spricht man von niederen Kräusen. Die Periode der niederen Kräusen dauert 2—3 Tage. Die Vergährung schreitet während derselben ziemlich gleichmässig fort und beträgt etwa 0,5—0,8 % am Saccharometer. Mit fortschreitender Gährung, den Höhenpunkt derselben kennzeichnend, türmen sich die Schaummassen immer mächtiger auf, den Bottichrand überragend. Das ist die Periode der „hohen Kräusen“, in welcher die am Saccharometer abgelesene Vergährung 1 % und darüber beträgt. Mit der Periode der „zurückgehenden Kräusen“ nähert sich die Hauptgährung ihrem Ende. Die Kräusen verschwinden schliesslich ganz und lassen eine schmutzigbraune Decke zurück, welche aus Eiweissstoffen, Hopfenharz, Hefezellen u. dgl. besteht. Diese bräunliche, schmierige Masse hat einen intensiv bitteren, aber von dem Hopfenharz herrührenden Geschmack und eine gewisse Klebrigkeit. Die Abscheidung dieses Harzes und die Bildung dieser Decke, welche beseitigt wird, ehe das Bier zur Nachgährung gebracht wird, ist sehr wichtig. Würde das Harz im Biere verbleiben, so würde dasselbe einen ganz unleidlich bittern Geschmack erhalten.“ *(Lintner)*.

Während der Hauptgährung steigt die Temperatur der Würze; da sie 8° R. nicht überschreiten soll, wird gekühlt und zwar durch „Eisschwimmer“ (cylindrische, mit Eis gefüllte Gefässe) oder meist durch „Kühltaschen“ (flache Blechgefässe, in denen Eiswasser cirkuliert). Die Hauptgährung ist beendet, wenn innerhalb 24 St. die Saccharometeranzeige bei Schenkbieren höchstens um 0,2 %, bei Lagerbieren um 0,05—0,1 % zurückgeht. Es vergähren hiebei ca. 50 % (und mehr) des Extraktes. Das Ende der Hauptgährung erkennt man auch am Aussehen der vergohrenen Würze im „Schaugläschen“: es soll das Bier glänzend erscheinen und die Hefe sich in deutlichen Umrissen abheben; die Hefeteilchen sollen sich beim Stehen rasch und fest absetzen.

Das so erhaltene „Jungbier“ ist „fässig“, „reif zum

Fassen", d. h. es kann auf Fässer gezogen werden zur Nachgährung; bei diesem „Fassen" wird zugleich die „Samenhefe" für folgende Gährungen gewonnen. Es wird die obere schmutzige Decke entfernt, das Bier abgezogen und in die Lagerfässer gefüllt. Die Hefe, die am Boden sitzt, besteht aus einer oberen, dünnen, durch Hopfenharz etc. verunreinigten, dann einer mittleren helleren, und einer unteren dunkeln und unreinen Schicht. Die mittlere Schicht ist die „Samenhefe" oder der „Zeug". Sie allein geht in den Betrieb zurück; die obere und untere Schicht werden entfernt.

Bei „Schenkbier", das rasch konsumreif werden soll, fasst man das Jungbier „grün", bei „Lagerbier" fasst man „lauter", d. h. man lässt bei Schenkbier etwas mehr Hefe drin, als beim Lagerbier. Die Menge der Hefe ist natürlich von Einfluss auf den Verlauf der Nachgährung; zu träge Nachgährung kann durch Zusatz von trübem Jungbier wieder lebhafter gemacht werden.

Die Hauptgährung verläuft im sog. Gährkeller, der bei Untergährung eine konstante Temperatur von etwa 4° R. zeigen soll. Während früher der Gährkeller durch Einbauen zwischen Eiskellern kalt gehalten wurde, kühlt man jetzt in grösseren, mit Eismaschinen ausgerüsteten Brauereien durch an der Decke laufende Kühlröhren, in denen abgekühlte Salzlösung cirkuliert und die Luft des Kellers kühlt. Man ist so im Stande, die Keller trocken zu halten und Schimmelbildung zu verhüten, wie man auch untergähriges Bier im Sommer so gut, als im Winter herstellen, also kontinuierlichen Betrieb durchführen kann. Die Gährgefässe sind offene Bottiche von 25—30 hl Inhalt, meist aus Eichenholz; sie stehen etwa 1 m hoch über dem Boden auf Trägern, können also auch von aussen sauber gehalten werden, wie überhaupt im Gährkeller grösste Reinlichkeit herrschen muss. Ueber die Bottiche weg läuft das Würzezuleitungs- und das Kühlwasserleitungsrohr, unten ein Rohr für das abzulassende Jungbier. Die bei der Gährung entstehende Kohlensäure sinkt auf den Boden des Gährkellers und entweicht dort seitlich durch Oeffnungen in der Kellerwand.

Die Lagerkeller, in denen die Nachgährung verläuft, haben noch niedrigere Temperatur, als die Gährkeller, etwa 0° bis höchstens 3°. Sie sind dem Gährkeller ähnlich konstruiert und enthalten die grossen Lagerfässer (von 10—100 hl, um so grösser, je länger das Bier lagern soll). Die Fässer sind innen ausgepicht mit Brauerpech, einer bei 50° schmelzenden Mischung von Harzöl und Colophonium; sie sollen so für Luft und Kohlensäure undurchgängig gemacht werden.

Bei der Nachgährung erlangt das Bier die Konsumreife. Die

Vorgänge sind bereits pag. 788 besprochen; es sei nur noch erwähnt, dass man zur Erzielung gleichmässigen Bieres das Jungbier der verschiedenen Sude mischt, und dass man nach der Nachgährung das konsumreife Bier in den Lagerfässern, aus denen die bei der Nachgährung entstehende Kohlensäure zuerst frei entweichen konnte, „spundet“, d. h. durch Spunde fest verschliesst, damit die nunmehr noch entstehende Kohlensäure unter etwas Druck im Biere zurückgehalten wird, um demselben den nötigen „Trieb“ zu verleihen. Meist setzt sich die Hefe von selbst ab; ist das nicht der Fall, so klärt man unter Anwendung von Haselnuss- oder Buchenholzspähnen. Die Spähne müssen während der eigentlichen Nachgährung zugesetzt oder es muss, wenn diese schon nachgelassen, durch „Aufkräusen“, Zusatz gährender Würze, wieder die Gährung belebt werden. Schliesslich wird das Bier in die Versandtfässer abgezogen; in den Lagerfässern hinterbleibt das „Geläger“, mit Bier durchtränkte Hefe, zurück.

Dies die Vorgänge bei der Untergährung; bezüglich der Obergährung sei nur Folgendes angeführt: Die Obergährung verläuft bei 8—12° R., zeigt dem entsprechende kräftigere Gährungserscheinungen und ist in weit kürzerer Zeit vollendet (die Hauptgährung meist in 48 Stunden). Das Anstellen mit Hefe erfolgt bei 8—12° R. mit 0,2 bis 0,4 l Hefe pro hl Würze. Die Hauptgährung erfolgt als Bottich- oder Fassgährung, die Nachgährung in kleinen Fässern.

Bei der Gährung nimmt in Folge des Verschwindens der Kohlehydrate unter Bildung von Alkohol das spezifische Gewicht fortwährend ab und man vermag deshalb den Verlauf der Gährung durch Beobachtung dieser „Attenuation“ zu verfolgen. Die „scheinbare Attenuation“ erhält man durch Beobachtung der Saccharometeranzeige vor und nach der Gährung (nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln); die „wirkliche Attenuation“ kann analog nach Entfernung des Alkohols aus dem gegohrenen Produkte bestimmt werden. Berechnet man aus diesen Zahlen das Verhältnis des vergohrenen Würzeanteils zur ursprünglichen Stammwürze, so erhält man den Vergährungsgrad. Hiefür sind Tabellen konstruiert, welche auf Grund der Bestimmung der ursprünglichen Saccharometeranzeige für die Stammwürze direkt aus der Saccharometeranzeige des alkoholhaltigen Bieres den jeweiligen Vergährungsgrad abzulesen gestatten.

Das fertige, konsumreife Bier wird in kleine Fässer abgezogen und gespundet, um die durch fortwährend langsame Nachgährung entstehende Kohlensäure zurückzuhalten. Wird das Bier weithin versandt, so ist es vor der Einwirkung der Hitze zu schützen; des-

halb sind die Eisenbahnwagen, die zum Transporte dienen, mit Kühleinrichtungen versehen. Liegt das Bier länger im Zapf, so steht es durch Verlust der Kohlensäure ab; durch Ausschänken unter Verwendung komprimierter Kohlensäure kann hiegegen erfolgreich angekämpft werden. Jedoch ist dann die Kohlensäure einfach von oben unter gelindem Drucke ins Fass zu leiten, so dass sie das Bier nach unten hinausdrückt und den dadurch frei gewordenen Raum ausfüllt. Die Verwendung von Pressionen, in denen das Bier nach oben gehoben wird, ist dagegen, als zu Unreinigkeit Veranlassung gebend, entschieden zu verwerfen.

Zur Konservierung des Bieres hat man Salicylsäure etc. vorgeschlagen, deren Verwendung jedoch nicht zu gestatten ist; es genügt zur Konservierung das Pasteurisieren (vgl. pag. 755), das meist durch Erhitzen des Bieres in gut verkorkten Flaschen erfolgt.

Zusammensetzung des Bieres. An der Zusammensetzung des Bieres beteiligen sich ausser Wasser und Extrakt (den nichtflüchtigen Stoffen) noch Alkohol und Kohlensäure.

Den Extrakt bilden geringe Mengen von Dextrose und Maltose, dann Isomaltose und Dextrine, ferner gummiartige Körper, Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure, Hopfenharz und Hopfenbitter und sonstige aus dem Hopfen stammende Bestandteile (Cholin, Gerbsäure etc.); von stickstoffhaltigen Körpern finden sich ferner Proteine und Amide, dann haben wir noch Mineralstoffe und in geringer Menge Röstprodukte des Malzes und aus der Hefe stammende Stoffe. Der Extraktgehalt untergähriger Lagerbiere beträgt 5—7 % (für leichtere Biere 3—4 %, für Bock, Salvator etc. 8—10 %). Dextrin beteiligt sich an der Zusammensetzung des Extraktes mit 50—55 %, Zucker (vorwiegend Isomaltose) mit etwa 25—30 %. Der Stickstoffgehalt überschreitet in der Regel nicht 1 %.

Der Alkoholgehalt beträgt bei leichten Bieren 2,5—3 Gew. %, bei Lagerbieren 3,5—4,5 %. Der mittlere Kohlensäuregehalt beträgt für untergährige Biere 0,2—0,3 %, stark moussierende obergährige Biere enthalten beträchtlich mehr. Die Kohlensäure wird von extraktreichen Bieren besser zurückgehalten, als von extraktarmen. Der Gehalt an Mineralstoffen geht bis zu 0,3 %; etwa 1/3 hievon Kali, 1/3 Phosphorsäure. Die saure Reaktion des Bieres wird, abgesehen von der Kohlensäure, bedingt durch die Gegenwart saurer Phosphate, von Spuren Milchsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. In „sauer“ ge-

wordenen, verdorbenen Bieren ist durch Spaltpilzwirkung Milchsäure- und Essigsäuregehalt abnorm hoch.

Wie diese Bestandteile bestimmt werden, ist hier nicht zu erörtern; zur Berechnung des Vergährungsgrades (s. o.), der für die Beschaffenheit des Bieres von grösstem Einflusse ist, verfährt man in folgender Weise: Man bestimmt den Extraktgehalt (durch saccharometrische Prüfung des entgeisteten Bieres) und den Alkoholgehalt (durch Destillation). Daraus ergiebt sich die ursprüngliche Würzekonzentration und der Vergährungsgrad nach den Formeln:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze} = \frac{100(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}$$

$$\text{Vergährungsgrad} = 100 - \left(1 - \frac{E}{e}\right).$$

E = Extraktgehalt des Bieres.
A = Alkoholgehalt des Bieres.
c = Extraktgehalt der Stammwürze.

(Annähernd erhält man die Stammwürze dadurch, dass man den Alkoholgehalt mit zwei multipliziert und diese Zahl zum Extraktgehalt des Bieres addiert; also $e = E + 2A$. Es liefern eben 2 Teile Kohlenhydrate bei der Gährung annähernd 1 T. Alkohol).

Für den Geschmack des Bieres sind die einzelnen Bestandteile massgebend: belebend wirkt der Alkohol, erfrischend die Kohlensäure, ernährend der Extrakt, aromatischen bis bitteren Geschmack bedingen die Hopfenbestandteile.

Kohlensäurearme Biere sind „schal“, bezw. „abgestanden“; alkoholreiche „stark“, alkoholarme „schwach“, extraktarme „dünn“, extraktreiche „vollmundig“ etc.

„Der Geschmack des Bieres ist im Wesentlichen abhängig

1) von der Beschaffenheit des verwendeten Malzes und zwar vorzugsweise von der Darrung desselben;

2) vom Brauverfahren (Decoction oder Infusion);

3) von der Konzentration der Stammwürze, bezw. dem Extraktgehalte des Bieres;

4) von der Menge und Qualität des verwendeten Hopfens und der Art der Verwendung desselben;

5) von der Gährführung, der Art der Hefe und der Lagerzeit des Bieres.“ *(Lintner.)*

Fehler und Krankheiten des Bieres. Die Fehler und Krankheiten des Bieres beruhen z. T. auf der Wirkung schädlicher Mikroorganismen, z. T. aber auf Verwendung ungeeigneter

Rohmaterialien, Unachtsamkeit im Betriebe etc. So veranlassen unreine Gährungen bittern Geschmack; dieser kann indessen auch auf mangelhafter Scheidung der Hopfenharze beruhen. Schlechter Hopfen, zu starkes Hopfen und zu langes Kochen bedinge herben, rauhen Geschmack. Pechgeschmack ist auf Verwendung schlechten Peches oder unrichtiges Pichen zurückzuführen. Zu junges Bier zeigt Hefengeschmack; kohlensäurearmes Bier schmeckt schal, wird auch leicht sauer (Essigsäurebildung). Dumpfer Geschmack ist auf mangelhafte Reinlichkeit im Betriebe zurückzuführen, ebenso Fassgeschmack.

Dann zeigt das Bier zuweilen Trübungen, die dann häufig Begleiterscheinungen von Krankheiten sind und schliesslich das Bier unbrauchbar machen können. Hieher gehören Kleistertrübung (ungenügende Umwandlung des Stärkemehls beim Maischprozess), Glutintrübung (Ausscheidung von Proteinstoffen), Harztrübungen, Hefe- und Bakterientrübungen. Die durch chemische Körper bewirkten Trübungen lassen sich durch Schönen des Bieres mit Hausenblase oder Filtrieren bekämpfen, die Hefe- und Bakterientrübungen durch Spähnen und Aufkräusen des Bieres. Durch mikroskopische Prüfung der verwendeten Hefe und durch Verwendung reiner Hefe ist am besten anzukämpfen.

Biersorten. Dass bei den Bieren untergährige und obergährige zu unterscheiden sind, haben wir bereits gesehen. Wenn wir nun zum Schluss etwas näher auf die einzelnen Sorten eingehen, so haben wir bei den untergährigen Bieren zunächst zu unterscheiden das bayrische, böhmische und wiener Bier (vgl. Tab. pag. 782). Das bayrische ist dunkler und extraktreich, das böhmische sehr hell und stark gehopft, das wiener leichter und weiniger. Die durchschnittliche Konzentration der Stammwürze ist hiefür 12 bis 13° B; aus stärkeren Würzen (13—15 %) werden die Exportbiere gebraut, aus Würzen von 16—18 % die Doppelbiere (Bock, Salvator, Märzenbier). Diese sind meist wenig gehopft und müssen rasch weggetrunken werden. Von obergährigen Bieren sind zu erwähnen die nach dem Infusionsverfahren erzeugten gewöhnlichen englischen Schankbiere, leicht und hell; aus sehr starken Würzen (bis 24 %) sind Porter (dunkel) und Ale (hell) durch Obergährung hergestellt. Dann werden auch meist durch Obergährung die Biere hergestellt, die nicht aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser, sondern auch unter Verwendung andrer Materialien gebraut werden. Hiehier gehören die aus Gersten- und Weizenmalz erzeugten Weissbiere, bei denen die Nachgährung z. T. in den Flaschen verläuft;

trüb und milchsäurereich, die Süss-, Braun- und Weizenbiere, ungehopft, aus Gersten- und Weizenmalz, auch (bei der Rohfruchtbrauerei) unter Zusatz von ungemälztem Getreide, Reis, Mais erzeugt. Den Weissbieren wird häufig beim Ziehen auf Flaschen Hausenblase und Rohrzucker zugesetzt. Man erzielt so eine regelmässige Nachgährung und erreicht, dass ein klares, haltbares Bier entsteht. Broyhan und Mumme sind dunkle Malzextrakte, die noch viel Zucker enthalten. Besonders in englischen Brauereien werden vor der Gährung der Würze Stärkezucker und Rohrzuckersirup zugesetzt, wobei durch Herunterdrücken des Gehaltes von Stickstoffverbindungen der Charakter des Bieres gänzlich geändert wird.

Eigentümlich ist die Vergährung der belgischen Biere (Lambic, Faro, Mars), die aus Gerstenmalz und ungemalztem Weizen hergestellt werden; man überlässt, wie beim Wein, das Hineinkommen der Hefe dem Zufall, so dass eine sehr langsam verlaufende, 10 bis 20 Monate dauernde Selbstgährung eintritt. Die Biere sind in Folge dessen sehr milchsäurereich, haben eigentümlichen Geschmack und sind sehr haltbar.

Litteratur: *C. J. Lintner*, Handbuch d. landw. Gewerbe. — *C. Lintner*, Lehrbuch der Bierbrauerei. (*Bolley-Birnbaum*, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe). — *Thausing*, Bierbrauerei. — *Hansen*, Unters. aus der Praxis der Gährungsindustrie.

SPIRITUS.

Einleitung. Während alkoholhaltige Flüssigkeiten (Wein, Bier) schon dem grauen Altertum bekannt waren, konnte Alkohol selbst erst nach Erfindung der Destillationsapparate aus denselben gewonnen werden und wird wohl zuerst im 8. Jahrhundert als aqua ardens erwähnt. Zunächst wurde er als Heilmittel verwendet. Seine Konzentration durch wiederholte Destillation, sowie durch Behandlung mit Weinsteinasche (oder Kalk) beschrieben *Raymundus Lullus* und *Basilius Valentinus*. Absoluter Alkohol wurde zuerst 1796 von *Lowitz* durch wiederholte Rektifikation über entwässerte Potasche erhalten. Allmählich wurde der Alkohol auch Genussmittel; wann? ist nicht sicher festzustellen; jetzt wird die Hauptmenge des Alkohols in dieser Weise verbraucht.

Die Erzeugnisse der Spiritusfabrikation sind jetzt: Branntwein mit 40—50 Vol. % Alkohol (und darunter); Spiritus mit 75—90 %; Weingeist mit 80—85 % und Sprit mit 90—95 % und darüber.

Während ursprünglich Wein das Rohmaterial bildete — daher der Name „Weingeist" — sind jetzt zu den alkoholhaltigen auch zuckerhaltige und stärkehaltige Rohstoffe hinzugetreten. Die Kornbranntweinbrennerei wird zuerst Ende des 15. Jahrh. beschrieben und wurde vom 16. Jahrh. an allgemeiner betrieben. Die Kartoffelbrennerei ist noch jüngeren Datums; die ersten Angaben finden sich Ende des 17. Jahrhunderts; 1750 errichtete *Möllinger* eine Brennerei in Monsheim. Ums Jahr 1820 nahm die Kartoffelbrennerei grösseren Umfang an.

Jetzt haben wir als Rohmaterialien zu verzeichnen: Alkoholhaltige Materialien: Wein (Weinhefe, Trester), Biergeläger etc.;

zuckerhaltige Materialien: Zuckerrüben, Melasse, süsse Früchte (Kirschen etc.); stärkehaltige Materialien: Kartoffeln, Getreide (Roggen, Mais, Reis etc.). Je nach dem verwendeten Rohstoff ist der Betrieb mehr oder weniger kompliziert: bei alkoholhaltigen Stoffen ist bloss Destillation erforderlich; bei zuckerhaltigen Materialien tritt die Ueberführung des Zuckers in Alkohol durch Gährung hinzu; bei stärkemehlhaltigem Rohstoffe endlich ist auch der zu vergährende Zucker zuerst durch Verzuckerung der Stärke zu erzeugen.

Alkoholhaltige Rohstoffe werden in den Weinländern (Frankreich, Deutschland, Oesterreich) verarbeitet auf Trinkbranntwein (Franzbranntwein, Cognac) und zwar sind die Rohmaterialien ausser Wein auch Trester, Weinhefe und Weingeläger. Bierabfälle werden seltener zur Branntweinerzeugung verwendet. — Von zuckerhaltigen Rohmaterialien kommt der Saft der Zuckerrübe besonders für Frankreich in Betracht; die Melasse wird, soweit sie nicht entzuckert wird, in allen Rübenzucker erzeugenden Ländern auf Spiritus verarbeitet. Die Zuckerrohrmelasse dient zur Gewinnung von Rum. Die Zuckerhirse (Sorghum, vgl. pag. 678) wird in Nordamerika auf Spiritus verwertet. Süsse Früchte liefern Trinkbranntwein: Kirschen (Schwarzwald, Pfalz, Schweiz etc.), Pflaumen, Zwetschgen (Süddeutschland, Donauländer; liefern Sliwowitz) u. s. w. — Stärkemehlhaltige Rohstoffe, die wichtigsten von Allen, sind Kartoffeln und Getreide. Die Kartoffelbrennerei Deutschlands findet sich mehr im Osten, die Kornbrennerei im Westen. Frankreich verarbeitet wenig Kartoffeln und Getreide (dagegen Zückerrüben und Melasse). Russland verarbeitet neben Roggen jetzt auch viel Kartoffeln, Ungarn und Nordamerika viel Mais. Mais wird in Deutschland mit Kartoffeln zusammen gemaischt. Italien verarbeitet Mais, England Gerste, Weizen und Reis. Aus Reismaische wird (Batavia, Jamaica) der Arrak gewonnen.

Aus Cellulose Alkohol zu erzeugen — durch Verzuckerung der Cellulose mittelst Säuren — ist schon öfters vorgeschlagen, aber unrentabel; neuerdings will man gewisse Torfe in dieser Weise verwerten. — Auch hat man neuerdings vorgeschlagen, aus Calciumcarbid, bezw. dem daraus zu erzielenden Acetylen Alkohol darzustellen; diese Vorschläge sind aber vorderhand gänzlich aussichtslos. Die Möglichkeit wäre z. B. gegeben durch Reduktion des Acetylens zu Aethylen und Ueberführung des Aethylens in Aetherschwefelsäure:

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$$

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = C^2H^5 . O . SO^3H.$$

Die Aetherschwefelsäure zerfällt mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure:

$$C^2H^5O \,.\, SO^3H + H^2O = C^2H^5OH + SO^4H^2.$$

Diese Prozesse sind bis jetzt irgend lohnend nicht zu realisieren.

Gehen wir zur Statistik über, so haben wir für Deutschland 1893—94 die Produktion von 3 263 000 hl reinen Spiritus (100 %) in 71 503 Brennereien. Das Nähere über Verteilung auf die einzelnen Staaten, sowie über Rohmaterialien, Zahl der Betriebe und Betriebsumfang der einzelnen Brennereien ist den Tabellen I. und II. (pag. 803) zu entnehmen.

„Landwirtschaftliche Brennereien“ sind nach dem deutschen Steuergesetz solche, welche ausschliesslich Getreide oder Kartoffeln verarbeiten, sämtliche Schlempe in der eigenen Wirtschaft verfüttern und den erzeugten Dünger auf selbstbewirtschafteten Feldern verwerten.

Es ergiebt sich aus obigen Zahlen der innige Zusammenhang der Landwirtschaft und Spiritusindustrie. Die Landwirte bauen und verarbeiten z. B. die Kartoffeln in gemeinsamen Fabriken, ähnlich wie die Rübenbauer (vgl. pag. 681) und verfüttern die Schlempe bei der Viehfütterung. Es ist so, da die Schlempe die ganzen Nährstoffe der Kartoffel — ausgenommen natürlich die in Alkohol übergeführten Kohlenhydrate — enthält, wenn der Dünger dem Felde wieder zugeführt wird, möglichste Ausnutzung der Felder unter Zurückgabe der entnommenen anorganischen Pflanzennährstoffe ermöglicht. Entzogen werden dem Felde schliesslich nur die Kohlenhydrate der Ernte, die der Kohlensäure der Luft und der Feuchtigkeit entstammen. Bei den „gewerblichen Brennereien“ werden Schlempe und Abfälle nicht analog verwertet, sie arbeiten also in dieser Richtung weniger rationell.

Ohne auf die weitere Besprechung obiger, auch in anderer Beziehung, z. B. in Betreff der Verteilung der Brennereien auf die einzelnen Teile des Reiches, lehrreichen Zahlen eingehen zu wollen, sei betont, dass wir diese genauen statistischen Daten dem Umstande verdanken, dass Spiritus ein so geeignetes Steuerobjekt ist, worauf wir noch zurückzukommen haben.

Vorher noch einige Daten bezüglich des Auslandes: Oesterreich-Ungarn produzierte 1891—92 237 175 027 Liter von 100 %, und zwar 123 967 432 l in der österreichischen und 113 207 595 l in der ungarischen Reichshälfte. Die Produktion Italiens, wo die Brennerei zum erheblichen Teile in Süditalien (Provinz Neapel) betrieben wird, betrug 1892—93 208 984 hl Branntwein (25,4 % aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen und 74,6 % aus Rebenprodukten) gegen 149 643 hl im Jahre 1889—90 (mit 90 %, bezw. 10 %!). Für Frankreich wird pro 1893—94 angegeben:

Tabelle I.

	Zahl der in Betrieb gewesenen Brennereien	Diese haben zur Branntweingewinnung verarbeitet: Kartoffeln	Getreide und übrige mehlige Stoffe	Melasse, Rüben, Rübensaft	Wein, Weinhefe, Weintrester	Obst und Obsttrester	Brauereiabfälle u. sonst. Stoffe	im Ganzen hergestellt an reinem Alkohol
		1000 Tonnen			1000 Hektoliter			
Preussen	6 649	1 832	252,7	20,3	101,6	92,7	44,1	2 644
Bayern	7 142	93	27,7	—	37,2	100,4	95,0	183
Sachsen	583	130	8,6	0,0	2,6	0,2	4,1	163
Württemberg	8 807	6	4,6	2,8	26,5	125,7	38,2	32
Baden	22 712	6	11,7	3,4	84,6	210,0	26,1	65
Hessen	312	14	1,6	—	11,5	7,6	8,0	17
Thüringen, Braunschweig, Anhalt	190	33	3,8	5,8	0,1	0,1	0,4	61
Mecklenburg, Oldenburg, Lübeck	79	32	5,7	—	0,2	—	—	50
Bremen, Hamburg	37	—	7,7	1,5	—	—	—	24
Elsass-Lothringen	24 992	2	0,4	—	301,9	337,9	58,0	24
	71 503	2 148	324,5	33,8	566,2	874,6	273,9	3 263

Tabelle II.

	Brennereien, welche hauptsächlich verarbeiten: Kartoffeln, landwirtschaftliche	Kartoffeln, andere	Getreide, landwirtschaftliche	Getreide, andere	Melasse, Rüben	andere, nicht mehlige Stoffe	Brennereien überhaupt	Darunter in Verbindung mit Presshefengewinnung betriebene Brennereien: landwirtschaftliche	andere
Ost- u. Westpreussen	549	—	2	7	—	4	562	2	7
Brandenburg	550	1	11	29	—	6	597	6	21
Pommern	354	2	3	17	—	—	376	3	17
Posen	442	—	—	1	1	1	445	—	1
Schlesien	582	2	130	141	4	9	868	7	17
Sachsen	220	—	13	75	8	1	317	8	4
Uebrige preuss. Bezirke	176	—	1 278	493	2	1 535	3 484	569	569
Preussen zusammen	2 873	5	1 437	763	15	1 556	6 649	595	389
Bayern	1 056	1	801	17	—	5 267	7 142	1	9
Sachsen	549	—	14	10	1	9	583	—	6
Württemberg	702	9	2 094	17	2	5 983	8 807	3	6
Baden	223	1	1 335	7	3	21 143	22 712	—	4
Elsass-Lothringen	40	—	13	2	—	24 937	24 992	—	—
Uebrige Bezirke	331	—	78	54	6	149	618	27	29
Zusammen	5 774	16	5 772	870	27	59 044	71 503	626	443
Es haben hergestellt									
bis 50 l	464	—	2 421	7	—	45 211	48 103	—	—
über 50— 100	292	2	946	2	—	7 655	8 897	1	—
„ 100— 200	229	2	488	7	—	3 527	4 253	1	4
„ 200— 500	294	3	356	28	—	1 848	2 529	8	4
„ 500— 1 000	190	2	164	66	—	524	946	20	7
„ 1 000— 2 000	229	1	225	102	1	172	730	30	23
„ 2 000— 5 000	318	—	416	205	—	68	1 007	144	68
„ 5 000— 10 000	262	1	350	134	—	22	769	177	74
„ 10 000— 50 000	1 483	2	341	216	3	14	2 059	217	170
„ 50 000—100 000	1 172	1	43	44	—	2	1 261	21	39
„ 100 000—200 000	747	2	16	24	4	—	793	5	21
über 200 000	95	—	6	35	19	1	156	2	33
Die Brennereien haben erzeugt (1000 hl reinen Alkohols)	2 579	5	185	348	96	50	3 263	87	316

	von gewerbsmässigen Brennern		von Eigenbrennern (bouilleurs de cru)
aus Wein	135 342 hl		70 345 hl
„ Obstwein . . .	7 110 „		74 121 „
„ Trebern . . .	13 393 „		104 852 „
„ mehligen Stoffen	435 817 „		249 318 hl
„ Rüben	817 132 „	hiezu	2 185 230 „
„ Melasse . . .	772 470 „		
„ anderen Stoffen .	3 966 „		
	2 185 230 hl	zusammen	2 434 548 hl.

Russland lieferte 1893—94 29 671 214 Wedro (= 12,3 l) an wasserfreiem Spiritus. England (1890) 885 000 hl. Die vereinigten Staaten von Nordamerika produzierten 1893 2 440 000 hl und zwar wurden verarbeitet

Mais.	5 000 000 hk
Roggen	1 400 000 „
Anderes Getreide . . .	800 000 „
Malz	530 000 „
Mehlige Stoffe	7 730 000 hk
Melasse.	260 000 „

Verbraucht wird der Spiritus z. T. als Trinkbranntwein, z. T. zu gewerblichen Zwecken bei Gewinnung von Teerfarben, Essigsäure, Parfumerien, Harzen, Lacken, Collodium etc., sowie zu Putz-, Heizungs-, Koch- und Beleuchtungszwecken. Verbraucht wurden in Deutschland 1892—93 zu gewerblichen Zwecken 606 670 hl, d. h. 1,2 l auf den Kopf der Bevölkerung, dagegen als Trinkbranntwein 2 254 919 hl, d. h. 4,5 l auf den Kopf. Für Oesterreich-Ungarn werden angegeben 3,5 l Trinkbranntwein (als absoluter Alkohol berechnet) auf den Kopf der Bevölkerung, für England 2,2 l, Frankreich 4,35 l, Dänemark 9,4 l, Schweden 3,9 l, Norwegen 1,7 l. (In Schweden rechnete man 1830 noch 27,1 l, in Norwegen 1834 8 l auf den Kopf.)

Dass der Spiritus ein günstiges Steuerobjekt ist, wurde bereits oben berührt; durch die Besteuerung soll zugleich der Konsum an Trinkbranntwein eingeschränkt werden. Wichtig ist die Art der Besteuerung sowohl für die ganze Entwickelung der Industrie, als für den Betrieb und die Wahl der Rohstoffe.

Die Besteuerung erstreckt sich entweder auf den Verbrauch oder auf die Fabrikation; in letzterem Falle kann das Rohmaterial, bezw. die Maische versteuert werden oder das fertige Produkt oder die Zeit, die zur Gährung eines bestimmten Quantums Maische und zur Destillation eines bestimmten Volums gegohrener Masse erforderlich ist.

Deutschland erhebt seit 1887 die Branntweinsteuer 1. als Verbrauchsabgabe; 2. als Maischbottichsteuer; 3. als Materialsteuer; 4. als Zuschlag zur Verbrauchsabgabe.

1. Der im Gebiete der Steuergemeinschaft hergestellte Branntwein unterliegt einer Verbrauchsabgabe und deshalb der steuerlichen Kontrolle. Die Verbrauchsabgabe beträgt von einer Gesamtjahresmenge, welche 4,5 l reinen Alkohols auf den Kopf der bei der letztmaligen Volkszählung ermittelten Bevölkerung gleichkommt, 0,50 Mark für das Liter reinen Alkohols, von der darüber hinaus dargestellten Menge 0,70 Mark. Die Gesamtjahresmenge, von welcher der niedrigere Abgabensatz zu entrichten ist, sowie der Betrag des niedrigeren Abgabensatzes selbst, sollen alle drei Jahre einer Revision unterliegen. Von der Verbrauchsabgabe befreit und bei Feststellung der nach Vorstehendem massgebenden Jahresmenge ausser Ansatz bleibt: 1. Branntwein, welcher ausgeführt wird; 2. Branntwein, welcher zu gewerblichen Zwecken verwendet wird.

2. Die Erhebung der Maischbottichsteuer erfolgt nur a) in den landwirtschaftlichen Brennereien (vgl. pag. 802); b) in denjenigen Brennereien, welche Melasse, Rüben oder Rübensaft verarbeiten. Die Maischbottichsteuer beträgt 1,31 M. für jedes Hektoliter des Rauminhaltes der Maischbottiche und für jede Einmaischung. Für kleinere landwirtschaftliche Brennereien, welche nur höchstens 8½ Monate (1. Sept.—15. Juni) arbeiten, bestehen je nach der Kleinheit des Betriebes Vergünstigungen.

3. An Branntweinmaterialsteuer ist zu entrichten

a. vom Hektoliter Treber vom Kernobst und eingestampfte Weintreber	0,25 M.
b. vom Hektoliter Kernobst	0,35 „
c. „ „ Beerenfrüchte aller Art	0,45 „
d. „ „ Brauereiabfälle, Hefenbrühe, gepresste Weinhefe und Wurzeln aller Art . . .	0,50 „
e. vom Hektoliter Trauben- oder Obstwein, flüssige Weinhefe, Steinobst	0,85 „

Auch hier bestehen für kleine Brennereien gewisse Vergünstigungen und kann auch für diejenigen landwirtsch. Brennereien, welche in einem Betriebsjahre nicht mehr als 1500 hl Bottichraum bemaischen, sowie für diejenigen Brennereien, welche, mit Ausnahme von Melasse, Rüben und Rübensaft verarbeiten, die Steuer durch eine „Abfindung“ erhoben werden.

4. In den gewerblichen Brennereien, d. h. in denjenigen Brennereien, welche mehlige Stoffe verarbeiten, aber nicht zu den landwirt-

schaftlichen gehören, oder welche Mischungen aus mehligen oder nicht mehligen Stoffen verarbeiten, findet (sofern sie nicht Melasse-, Rüben- oder Rübensaftbrennereien sind) die Erhebung der Maischbottichsteuer nicht mehr statt. Von dem in solchen Brennereien hergestellten Branntwein wird, soweit er der Verbrauchsabgabe unterliegt, ein Zuschlag zu dieser erhoben, welcher 0,20 M. für das Liter reinen Alkohols beträgt. (Auch hier sind gewisse Vergünstigungen für kleinere Betriebe festgesetzt.)

Branntwein für gewerbliche Zwecke ist zu denaturieren. Als allgemeines Denaturierungsmittel dient ein Gemisch von 4 T. Holzgeist und 1 T. Pyridinbasen, welches dem zu denaturierenden Branntwein in dem Verhältnisse von 2½ l zu je 100 l reinen Alkohols hinzugesetzt wird. Einzelnen Industrien ist jedoch die Verwendung anderer, ihren Betrieb nicht störender Denaturierungsmittel gestattet. Reinigung des denaturierten Branntweins zum Zwecke des Trinkens ist selbstverständlich strafbar.

Das Steuererträgnis pro 1893—94 war:

Maischbottich- und Materialsteuer	35 200 500 M.
ab Vergütungen für ausgeführten und zu gewerblichen Zwecken verwendeten Branntwein.	9 891 200 „
	25 309 300 M.
Netto-Ertrag der Verbrauchsabgabe und des Zuschlags zur Verbrauchsabgabe	119 423 400 „
Ausgleichungs- und Uebergangsabgabe für Branntwein aus Luxemburg	6 800 „
Eingangszoll für ausländischen Branntwein	6 659 000 „
	151 398 500 M.

Alkoholometrie. Die für den Betrieb und den Handel erforderliche Feststellung des Alkoholgehaltes eines wässerigen Alkohols erfolgt alkoholometrisch durch Bestimmung des spezif. Gewichtes der Flüssigkeit. Die Spiritusstärke, d. h. der Alkoholgehalt, wird in Volum- oder in Gewichtsprozenten ausgedrückt, die an den Alkoholometern an Stelle der betr. spezif. Gewichte direkt abgelesen werden. Da die Dichte sich mit der Temperatur ändert, muss für die Bestimmungen von einer Normaltemperatur ausgegangen werden. Man kann entweder die Flüssigkeit selber auf die Normaltemperatur bringen und direkt richtig ablesen oder aber man ermittelt neben der Alkoholometeranzeige zugleich die Temperatur der Flüssigkeit und reduziert dann die direkt abgelesene „scheinbare Spiritusstärke“ mit Hilfe einer Tabelle auf die „wahre Stärke“.

Für die bisher gebräuchlicheren Volumenalkoholometer

nach *Tralles-Brix*, welche Volumprozente angeben, gilt die Normaltemperatur von 60° F. = $15\frac{5}{9}$° C. = $12\frac{4}{9}$° R., für die nun steueramtlich eingeführten Gewichtsalkoholometer die Normaltemperatur 15° C. = 12° R. Die Alkoholometer geben selbstverständlich richtige Resultate nur dann, wenn die Flüssigkeit nur aus Alkohol und Wasser besteht; sind Extraktivstoffe vorhanden, so ist zur Bestimmung des Alkoholgehaltes deshalb die Destillationsmethode anzuwenden.

Im Grosshandel wird der Spiritus nach Literprozenten verkauft; die Gewichtseinheit ist das Hektoliter 100prozentigen Alkohols = 10000 Literprozent. Es sind z. B. 100 l 87 % Alkohols = 8700 Literprozent, 2000 l 90 % Alkohols = 18000 Literprozent; ferner 100 l von 94,5 % = 105 l von 90 % = 9450 Literprozent. Da das Volum des Spiritus mit der Temperatur schwankt, wird derselbe beim Verkaufe gewogen.

Verarbeitung stärkemehlhaltiger Rohstoffe. Die stärkemehlhaltigen Rohstoffe der Brennerei sind im Wesentlichen die gleichen, wie bereits früher (pag. 662 ff.) für die Stärkegewinnung besprochen: Kartoffeln und Getreide. Bezüglich der Bestandteile derselben sei auf das erwähnte Kapitel verwiesen. Hier bei der Spiritusgewinnung handelt es sich zunächst darum, diese Rohstoffe zu maischen, d. h. ihre Stärke in vergährbaren Zucker überzuführen, dann die erhaltene Maische zu vergähren und aus der nun erzeugten „weingaren“ Maische den Alkohol (den „Rohspiritus“) durch Destillation zu gewinnen. Indem wir zu Besprechung dieser Operationen übergehen, sei zunächst bemerkt, dass wir die Destillation, als für die Gewinnung von Spiritus sowohl aus stärkehaltigen, als auch zucker- und alkoholhaltenden Rohmaterialien gemeinsam, zuletzt zusammenfassen wollen; dann sei bezüglich des hier zu besprechenden Maischens und Vergährens auf die früheren Abschnitte (Gährung und Bier) verwiesen. Hier sei nur bezüglich der Verzuckerungs- und Vergährungsmittel (Malz, Hefe) noch Folgendes vorausgeschickt.

Das verzuckernde Agens ist meist die Diastase des Malzes, durch dessen Einwirkung, wie besprochen, die Stärke in Dextrin, Isomaltose und Maltose übergeführt wird. Die bei der Bierbereitung nicht zulässige Verzuckerung der Stärke durch Säuren (Schwefelsäure und Salzsäure) ist nur in südlichen Ländern üblich, wo in Folge der hohen Temperatur die Malzbereitung auf grosse Schwierigkeiten stösst. Es entstehen dabei neben Dextrinen Isomaltose und Dextrose (vgl. pag. 777); bei der darauf folgenden Gährung bleiben die Dextrine unvergohren und ist deshalb die Einwirkung der Säure

so zu leiten, dass sofort möglichst viel vergährbarer Zucker entsteht (vgl. pag. 676). So wird z. B. in Süditalien Mais durch verdünnte Schwefelsäure unter 2—3 Atm. Druck verzuckert. Die Säure wird dann mit Kalk fast neutralisiert und die Maische vergohren; die bei der Destillation hinterbleibende wässerige Flüssigkeit, die Schlempe, ist des hohen Salzgehaltes wegen als Futtermittel unbrauchbar. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, ist vorgeschlagen mittelst wenig Salzsäure unter hohem Druck zu verzuckern, dann mit Kalkmilch oder kohlens. Kalk zu neutralisieren und die Treber durch Filterpressen zu scheiden und auszusüssen.

Das Malz, das in der Spiritusindustrie verwendet wird, ist gewöhnlich diastasereiches Grünmalz, doch kann auch sorgfältig bereitetes Luftmalz und selbst Darrmalz verwendet werden, letzteres wenigstens, wenn die Darrtemperatur 50° C. (40° R.) nicht überstiegen hat. Würde die Temperatur beim Darren zu hoch steigen, so würde die Diastasewirkung des Malzes zu weit herabgedrückt werden. Man nimmt in der Brennereipraxis an, dass gleiche Gewichtsmengen Grünmalz und Darrmalz die gleiche verzuckernde Kraft besitzen. Meist wird, wie in der Brauerei, das Malz aus Gerste bereitet, doch werden unter Umständen auch Roggen, Weizen und Hafer gemälzt, in Italien, Südfrankreich etc. wohl auch Mais.

Wie jede Brennerei, die stärkemehlhaltige Rohstoffe verarbeitet, eine kleine Mälzerei besitzt, so hat auch jede Brennerei eine Hefekammer, in der sie sich die zur Gährung erforderliche Hefe jedesmal selbst herstellt, da bei der hohen Gährtemperatur die Hefe leicht entartet und die Gährkraft verliert. Zur Erzielung einer lebens- und gährkräftigen Hefe wird eine passende, zucker-, stickstoff- und mineralstoffreiche Nährflüssigkeit hergestellt, die meist aus Grünmalz erzeugte „Hefemaische“ (das „Hefegut“); doch finden auch Darrmalz, Getreideschrot, Schlempe etc. hiebei gelegentlich Verwendung.

Bei Bereitung von Grünmalzhefe wird das zerkleinerte Grünmalz (meist im Hefegefäss selbst) mit heissem Wasser gemaischt bei einer Endtemperatur von 52—54° R. (auch nach beendeter Zuckerbildung 15 Min. lang auf 60° R. gehalten). Diese hohe Endtemperatur ist einzuhalten, um schliesslich eine möglichst spaltpilzfreie Hefe zu erhalten; die Produkte der Spaltpilzgährungen (besonders Buttersäure) würden für die Gährwirkung der Hefe störend sein. Die Konzentration der Hefemaische ist etwa die der später zu besprechenden Hauptmaische, d. h. 20—26° Balling. Nach beendigtem

Durchrühren lässt man die Maische etwa 2 Stunden stehen, wobei zur Vermeidung von Abkühlung das Hefegefäss zugedeckt bleibt. Nun folgt die Säuerung der Hefemaische, bedingt durch Entwickelung des Milchsäurefermentes und reichliche Bildung von Milchsäure. Milchsäure soll das Aufkommen schädlich wirkender Mikroorganismen verhüten, während sie selbst in der Menge, wie sie im Hefegut und der Maische vorkommt, ohne schädlichen Einfluss auf die Hefe ist. Bei einer Temperatur von etwa 40° R. entwickelt sich das Milchsäureferment rasch und kräftig, während sie für die sonstigen, schädlichen Fermente zu hoch ist. Die Milchsäure durch Salz- oder Schwefelsäure zu ersetzen ist bisher nicht befriedigend gelungen; auch die Flusssäure, die sich in neuerer Zeit als Antisepticum in der Brennerei bewährt hat (vgl. pag. 747), konnte hier die Milchsäure bisher nicht verdrängen. Ist die Säuerung, etwa nach 12—14 St., genügend weit vorgeschritten, d. h. brauchen 20 cc des Filtrates vom sauren Hefegute 2—2,2 cc Normallauge zur Neutralisation, so muss das Hefegut möglichst rasch, am besten unter Verwendung mechanischer Kühlvorrichtungen, auf die Temperatur von 12—16° R. gekühlt werden, bei welcher Anstelltemperatur dasselbe mit Hefe versetzt (angestellt) wird. Bei Beginn des Betriebes verwendet man meist Presshefe zur Aussaat (1—1½ kg pro 1000 l Maischraum); später dient zu diesem Zwecke die von der vorausgegangenen Operation stammende Mutterhefe. Bei der 10—14 St. dauernden, nun folgenden Gährung vergährt die Maische auf etwas mehr als die Hälfte der Saccharometeranzeige. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Hefe reif, ihre Vermehrung hat das Ende erreicht und es finden sich keine Sprossverbände mehr, sondern einzelne wohlentwickelte Zellen. Die fertige Hefe wird nicht von der Maische getrennt, sondern das vergohrene, hefehaltige Gut (kurzweg als Hefe bezeichnet) als solches verwendet, indem ein Teil als Mutterhefe für weitere Züchtungen beiseite gestellt wird.

Dies die Gewinnung des Hefegutes! Dass grösste Reinlichkeit hier, wie überhaupt bei allen Gährungen erforderlich, ist selbstverständlich; ebenso ist — bei unserer jetzigen Kenntnis von der verschiedenen Gährkraft und dem verschiedenen Verhalten der verschiedenen Heferassen — „nicht eine beliebige Mutterhefe von unbekannter Beschaffenheit auszusäen, sondern nur eine Heferasse von bekannten und schätzenswerten Eigenschaften, wie sie nur durch die Hefereinzucht herzustellen ist. Die Hefereinzucht ist längst für die Brennereien Gegenstand des

grössten Interesses geworden". *(Märcker.)* (Ueber die Presshefefabrikation soll weiter unten gehandelt werden!)

Maischen. Betrachten wir nach diesen einleitenden Bemerkungen nun die Vorgänge beim Maischen und zwar zunächst die Verarbeitung von Kartoffeln!

Die Kartoffeln werden vor der Verarbeitung zunächst in Waschmaschinen gewaschen und dann gedämpft. Durch das Dämpfen soll die Stärke in den Zustand der Verkleisterung oder Lösung übergeführt werden, in welchem die Diastase des Malzes am günstigsten auf dieselbe einwirken kann. Kräftige Wirkung der Diastase findet erst dann statt, wenn Stärke mit Wasser auf 65° erhitzt war; da wir es hier in den Kartoffeln nicht mit reiner Stärke zu thun haben, die Stärke vielmehr, vom Zellsaft umgeben, in den unter einander durch Intercellularsubstanz verkitteten Zellen eingelagert ist, muss die Verbindung der Zellen untereinander gelöst, müssen die Zellen geöffnet und die Stärkekörner blossgelegt werden. Dazu ist viel höhere Temperatur erforderlich; man erhitzt die Kartoffeln im Dampf, am besten in gespanntem Dampf (bis zu 2½ oder 3 Atm. Druck). Beim Dämpfen der Kartoffeln ist zu Verkleisterung und Aufschliessung das Vegetationswasser derselben ausreichend.

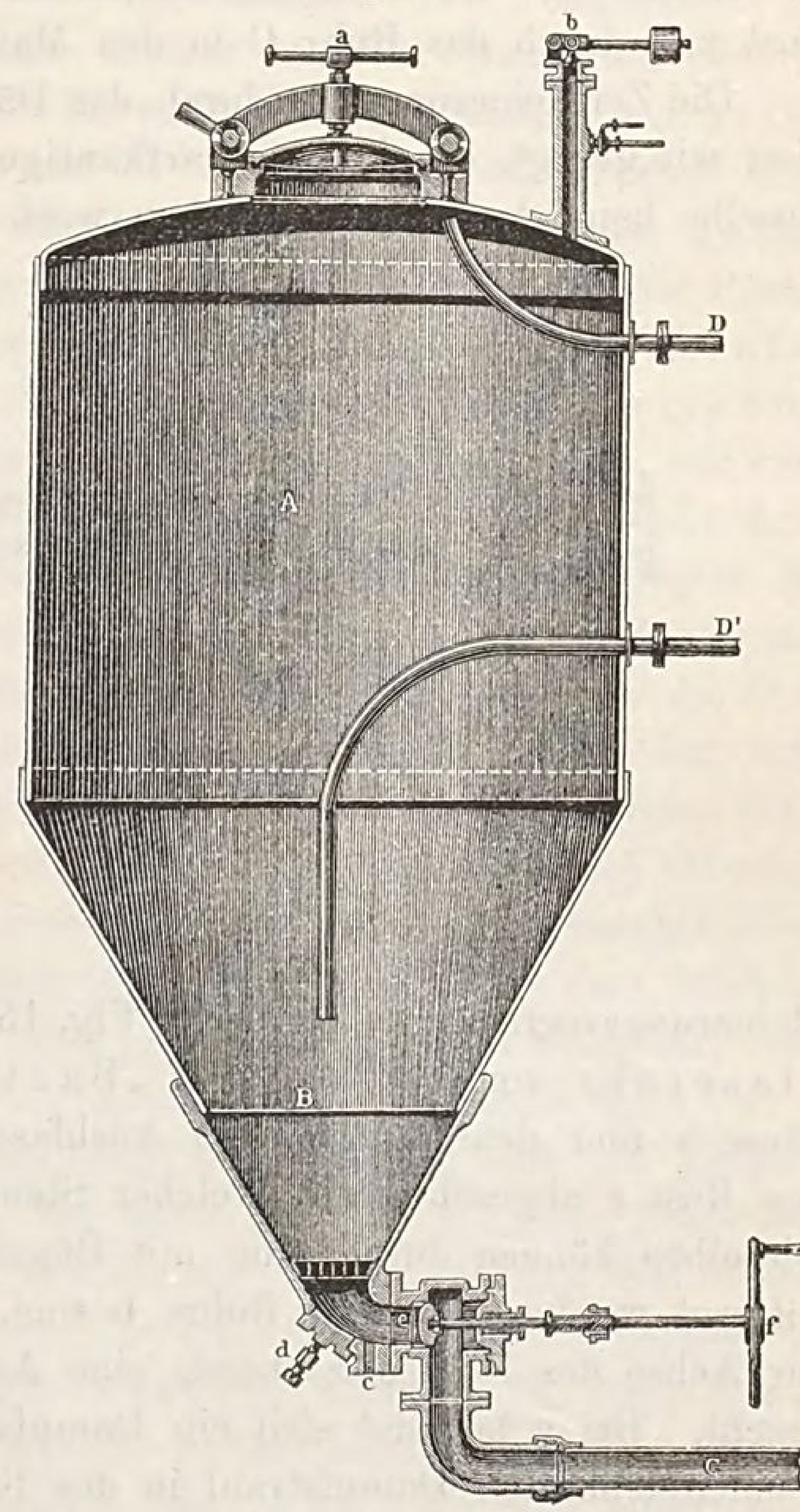
Beim älteren, jetzt nur noch vereinzelt in kleinen Brennereien ausgeübten Verfahren dämpfte man die Kartoffeln in offenen Holzfässern unter Einleiten von Dampf und zerkleinerte die gedämpfte Masse z. B. durch Quetschen zwischen Walzen. Während nach diesem älteren Verfahren 5—10 % des Stärkemehls unaufgeschlossen blieben, schliesst man bei Anwendung der neuen, mit Hochdruck arbeitenden Apparate nahezu vollständig auf.

Den ersten Hochdruckdämpfapparat führte *Hollefreund* (1871) in den Betrieb ein. Der „Hollefreund" besteht aus einem liegenden cylindrischen Kessel, in dem die durch das Mannloch eingebrachten Kartoffeln einem Dampfdruck von 2½—3 Atm. ausgesetzt werden. Hat der Dampf ca. 1 St. eingewirkt, so setzt man ein im Kessel befindliches Rührwerk in Bewegung und zerkleinert die gedämpften Kartoffeln. Um nach dem Zerkleinern die heisse Masse auf die Maischtemperatur von 48—52° R. abzukühlen, öffnet man zunächst ein Abblaseventil, wodurch gewöhnlicher Druck und die entsprechende Siedetemperatur erreicht wird, und bewirkt dann durch eine Luftpumpe Luftverdünnung; hiedurch wird erneutes Sieden und in Folge der durch die Bildung der Dämpfe entzogenen Wärmemengen Abkühlung bewirkt. Ist die Maischtemperatur erreicht, so lässt man das zur Ver-

zuckerung erforderliche Malzquantum in Form einer Malzmilch (gequetscht und mit Wasser verrührt) zutreten, mischt durch das Rührwerk und überlässt ½ St. der Verzuckerung. Die Operationen von einer Dämpfung zur anderen beanspruchen durchschnittlich 3 Stunden.

Der „Hollefreund" wurde bald durch den „Henze", einen von *Henze* (1873) eingeführten verbesserten Dämpfer aus den meisten Betrieben verdrängt. *Henze* konstruierte ihn ursprünglich als aufrechtstehendes cylindrisches Gefäss mit geraden Böden, dessen tote Ecken beim Ausblasen der gedämpften Masse Schwierigkeiten boten. Diese Schwierigkeiten wurden indessen durch einen insbesondere von *Pauksch* konstruierten konischen Ansatz gehoben, wie auch der Apparat von *Pauksch* schliesslich in völlig konischer Form konstruiert wurde. Einen Henzedämpfer mit konischem Ansatz stellt Fig. 157 *(Muspratt)* dar.

Fig. 157.

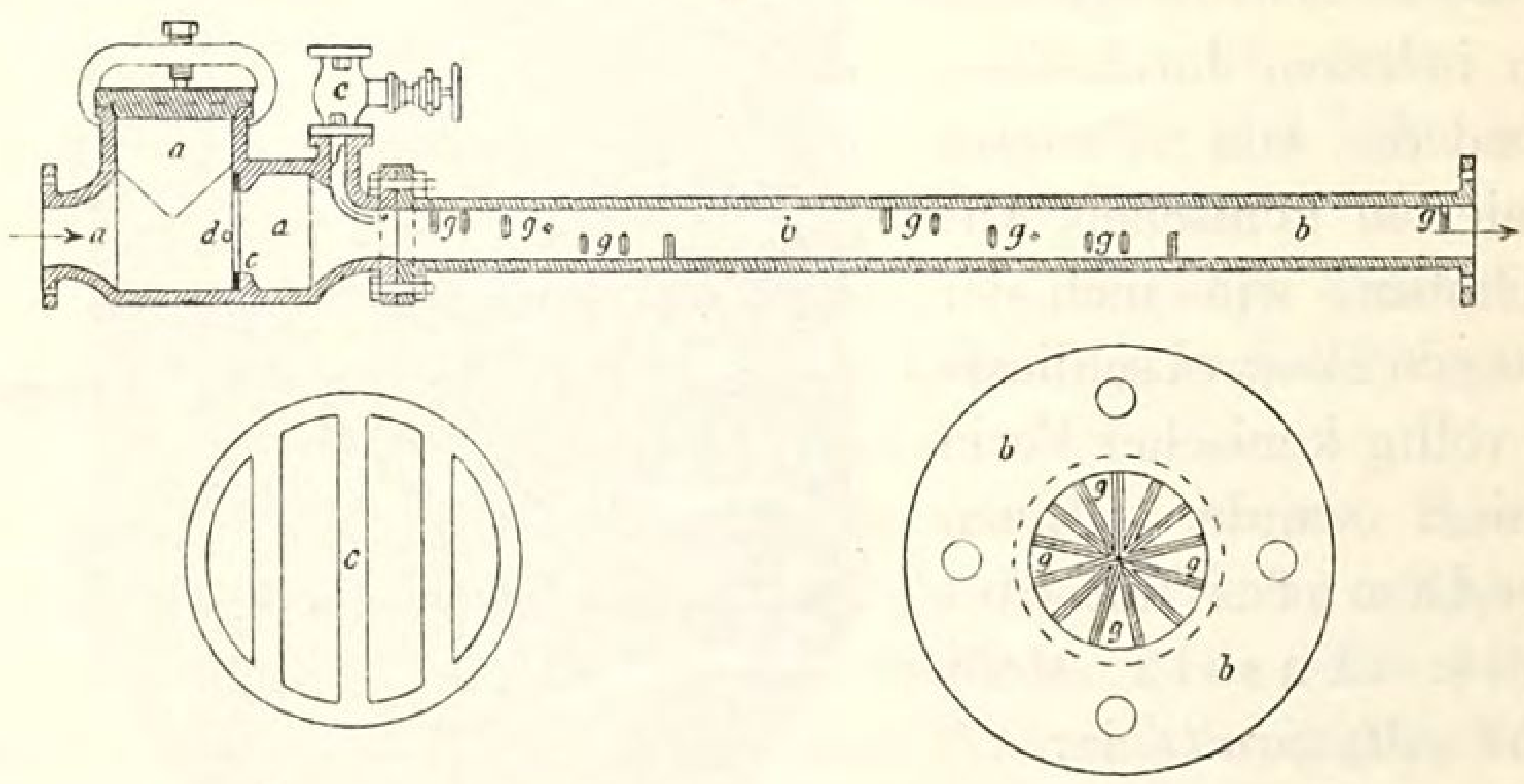


Dieser „Henze" besteht aus einem cylindrischen Teile A, an welchen, um eben das Ausblasen zu begünstigen, ein konischer Teil B angesetzt ist. Letzterer verengt sich nach unten und läuft in die Ausblasevorrichtung aus, von welcher er durch einen aus scharfkantigen Stäben gebildeten Rost getrennt ist. Auf dem oberen Deckel befindet sich das Mannloch a, ferner ein Rohrstutzen mit Sicherheitsventil b und ein Hahnrohr, an welches ein Manometer gesetzt ist. Die Dampfzuleitung erfolgt durch 2 Röhren D D'. Das aus dem Dampfe kondensierte Wasser wird durch ein an dem Stutzen c befestigtes Rohr abgeleitet. Beim Betriebe wird der Appa-

rat mit Kartoffeln gefüllt, das Mannloch geschlossen und Dampf zugeleitet, wobei Anfangs das Rohr c geöffnet bleibt, bis hier kein Wasser mehr kommt. Man sperrt darauf den Wasserablauf ab, lässt weiter Dampf zuströmen und erhält den Dampfstrom in solcher Stärke, dass das bis zu dem beabsichtigten Drucke belastete Sicherheitsventil stets etwas Dampf ausblasen lässt. Ist die Masse genügend gedämpft, so wird durch das Handrad f das Ventil e bei vollem Dampfdrucke geöffnet, und es wird dann die Kartoffelmasse durch den scharfkantigen Rost und durch das Rohr C in den Maischapparat getrieben.

Die Zerkleinerung der durch das Dämpfen gelockerten Masse wird hier, wie gesagt, durch den scharfkantigen Rost erreicht, durch welchen dieselbe beim Ausblasen getrieben wird. Eine noch wirksamere Zer-

Fig. 158.



kleinerungsvorrichtung ist das in Fig. 158 *(Lintner)* dargestellte Ausblaserohr von *Barthel.* Der „Barthel" besteht aus einem Gehäuse a und dem eigentlichen Ausblaserohr b. Ersteres wird durch den Rost c abgeschlossen, welcher Steine, Holzstücke etc. zurückhält. Dieselben können durch eine mit Bügelverschluss versehene Oeffnung entfernt werden. In dem Rohre b sind, spiralig angeordnet und bis zur Achse des Rohres reichend, eine Anzahl eiserner Stäbe g g angebracht. Bei e befindet sich ein Dampfventil, welches gestattet, durch f einen lebhaften Dampfstrahl in der Richtung des Rohres zu führen. Durch den heftigen Anprall an den Schlagstäben wird die gedämpfte Masse in feiner Zerteilung ausgeblasen.

Die Verarbeitung normaler Kartoffeln im Henze dauert etwas über eine Stunde. Zur Herstellung sehr dicker Maischen lässt man das Kondensationswasser abfliessen, bis es durch mitgerissenes Stärkemehl getrübt erscheint. — Man rechnet auf 1 Ctr. Kartoffeln 80 l Henzeraum.

Auf das Dämpfen folgt das Maischen, durch welches die Verzuckerung der nun verkleisterten und gelösten Stärke bewirkt werden soll. Es wird zu dem Behufe die gedämpfte Masse mit der erforderlichen Malzmenge (auf 1 Ctr. Kartoffeln 2½—3 Pfd. Grünmalz) versetzt. Die Umwandlung der Stärke in Zucker durch Diastase ist oben (pag. 774 ff.) ausführlich besprochen; hier ist noch Folgendes beizufügen: Je nach der Temperatur erzeugt ein und dieselbe Diastasemenge mehr oder weniger Maltose. Die Temperatur, bei der in kürzester Zeit am meisten Zucker und am wenigsten Dextrin entsteht, liegt bei 53—63° C. Es entstehen bei diesem Temperaturoptimum 68 % Maltose und 32 % Dextrin. Weitergehende Umwandlung von Stärke in Maltose ist nur durch Anwendung grosser Diastasemengen und sehr lange Einwirkungszeit möglich, in der Praxis also nicht durchführbar. Wenn nun gleichwohl in der Praxis fast alle Stärke vergohren wird, so ist dies auf die sog. Nachwirkung der Diastase zurückzuführen, d. h. auf den Umstand, dass während der Gährung die noch vorhandene Diastase nachträglich das vorhandene Dextrin verzuckert. „Aus dem Verhalten der Diastase gegen die Stärke bei höheren Temperaturen ist zu entnehmen, dass bei der Praxis des Maischens erstes Erfordernis wäre die Einhaltung der für die Diastasewirkung günstigsten Temperatur von etwa 44° R. Hiebei hat man sich noch zu vergegenwärtigen, dass die Diastase nicht nur beim Maischen auf die Stärke verzuckernd einwirkt, sondern auch noch während der Gährung fort und fort unvergährbares Dextrin in vergährbaren Zucker umwandelt, wenn anders sie ungeschwächt aus dem Maischprozess hervorging. Dieses ist aber nur möglich, wenn beim Maischen die angegebene Temperatur nicht wesentlich überschritten wird.

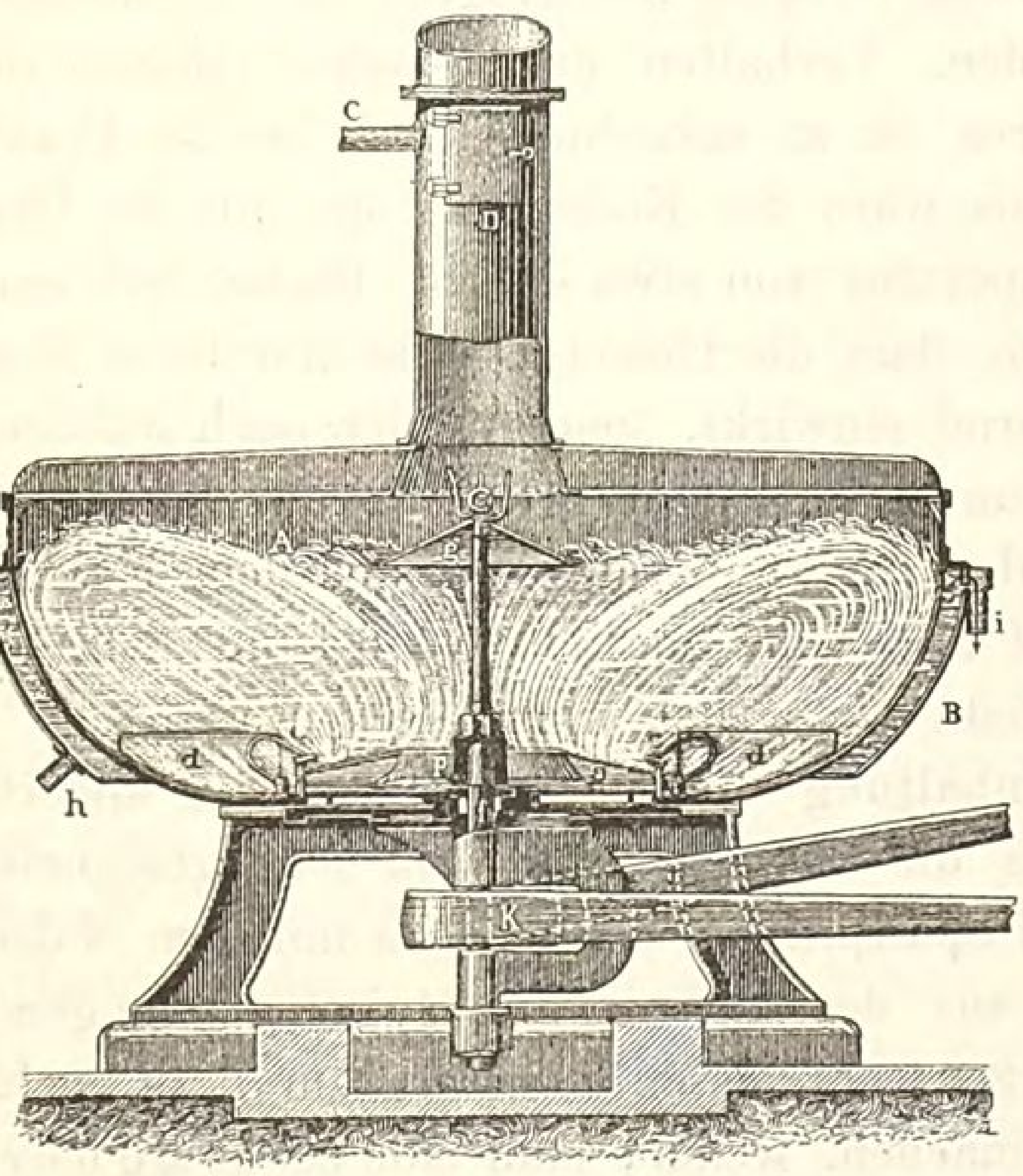
Leider steht mit der Einhaltung dieser Temperatur ein anderer Umstand im Widerstreit, dass die süsse Maische ein sehr geeigneter Boden ist für das Gedeihen von Spaltpilzen, welche teils mit dem Malze, welchem sie anhaften, teils aus der Luft in die Maische gelangend, äusserst störende Nebengährungen veranlassen können. Um diese Spaltpilze sicherer unschädlich zu machen, wendet man eine etwas höhere Maischtemperatur an, nämlich 50—52° R. Freilich völlig vernichtet werden sie auch bei dieser Temperatur nicht, jedoch so weit geschwächt, dass sie keinen erheblichen Schaden mehr anrichten können. Hätte man ein anderes Mittel, so stände einer niedrigen Maischtemperatur nichts im Wege. Ein solches Mittel scheint man nun in der That in der Fluorwasserstoffsäure, bezw. dem Fluornatrium gefunden zu haben. Bei der Temperatur von 44° R. wird

allerdings die Malzstärke noch weniger aufgeschlossen. Indessen dürfte dieser Umstand dem Vorteil gegenüber, dass die nachwirkende Kraft der Diastase besser erhalten bleibt, nicht ins Gewicht fallen.

Um nun den beiden Anforderungen der günstigsten Zuckerbildungstemperatur und der Vernichtung der Spaltpilze gerecht zu werden, verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man anfangs rascher ausbläst, bis die Temperatur von 40° R. erreicht ist, dann aber langsam und vorsichtig, um die diastatische Wirkung sich voll entfalten zu lassen; gegen Ende der Maischung lässt man die Temperatur auf 49—50° R. steigen und unterbricht den Maischprozess, nachdem man die Maische kurze Zeit (20—30 Min.) dieser Temperatur überliess." *(Lintner.)*

Das Maischen erfolgt in den Maischbottichen (meist als „Vormaischbottiche" bezeichnet, weil früher die Gährbottiche auch zum Maischen dienten).

Fig. 159.



Diese sind aus Eisen konstruiert und von cylindrischer, länglichrunder oder wannenförmiger Gestalt. Da innige Mischung von Malz und gedämpfter Masse ermöglicht sein soll, sind Rührwerke verschiedener Konstruktion angeordnet, die meist zugleich als Nachzerkleinerungsapparate dienen. Der Bottich nimmt zunächst das mit Wasser angerührte, fein gemahlene Malz, die „Malzmilch", und dann den Inhalt des „Henze" auf.

Einen von *Pauksch* konstruierten Vormaischbottich zeigt Fig. 159 (*Muspratt*). Der runde wannenförmige Bottich A ist von einem Wassermantel B umhüllt. Letzterer besteht aus acht unter einander kommunizierenden Kammern, in deren erste das Kühlwasser bei h einströmt, um aus der letzten erwärmt bei i auszufliessen. C ist das Ausblaserohr des *Henze*dämpfers, D das Dunstabzugsrohr, in welches ein in der Zeichnung nicht dargestelltes *Körting*'sches Dampfexhaustor-

gebläse eintritt. Die Zerkleinerungsvorrichtung besteht in der auf dem Boden befestigten Grundplatte und dem Flügelrade a, welches durch die Welle f und die Riemenscheibe k eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 300—350 Touren in der Minute erhält. Durch vier Oeffnungen pp des Flügelrades wird die Maische angesogen, dann durch die Zerkleinerungsvorrichtung, den geringen Zwischenraum zwischen Flügelrad und Grundplatte, getrieben und an der Wandung des Bottichs hinaufgeschleudert, bis sie sich oben überstürzt und einen „Schlund" bildend wieder zur Mitte und zu den Oeffnungen pp zurückkehrt. Um die Maische in dieser Bewegung zu erhalten und ein Rotieren derselben an der Wand des Bottichs zu verhüten, sind acht radienförmig gestellte Bleche d angeordnet. Am Umkreise der Zerkleinerungsvorrichtung ist ein aus dicht gestellten gekrümmten Eisenstäben gebildeter Korb c angebracht, durch welchen die Maische passiert und dort beim ersten Durchgange alle unzerkleinert gebliebenen fremden Stoffe, wie Stroh, Reiser u. dergl. zurücklässt. Die ausblasende Kartoffelmasse trifft auf die auf der Verlängerung der Triebwelle sitzende Haube g und wird hier verteilt; gleichzeitig sollen dadurch Steinchen seitlich fortgeschleudert und so der Zerkleinerungsvorrichtung ferne gehalten werden.

Neuerdings hat *Paucksch* seinen Apparat mit einer weiteren Kühlvorrichtung mit gusseisernen Taschen, durch welche kaltes Wasser strömt, versehen, um die Maische gleich bis zur Gährtemperatur herabbringen zu können.

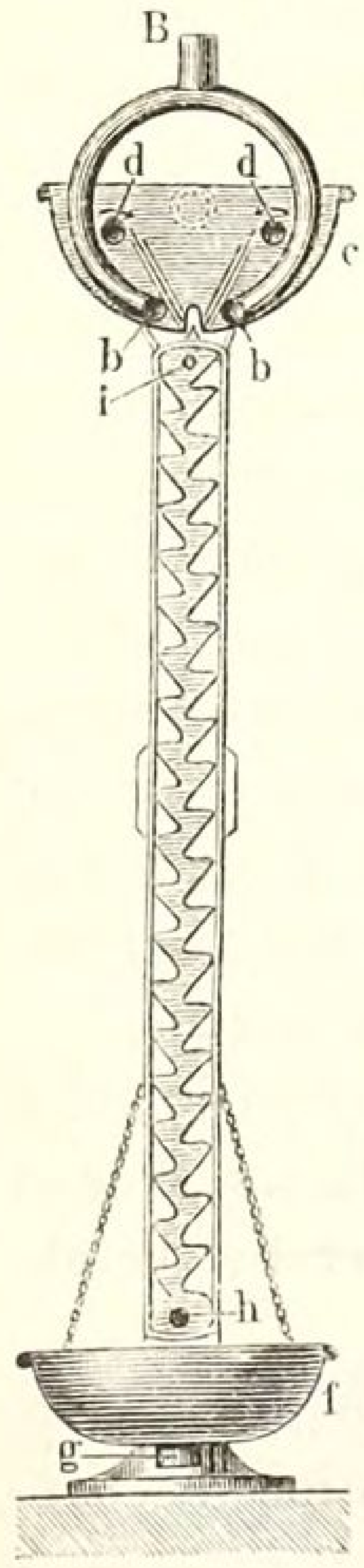
Von sonstigen Apparaten sei noch der *Ellenberger*'sche erwähnt, der dem „Holländer" (vgl. p. 657) der Papierfabrikation nachgebildet ist.

Ehe nun die Maische zur Gährung gelangt, ist Abkühlung derselben auf die Gährtemperatur (11—17° R.) erforderlich, was durch Luft-, Wasser- oder Eiskühlung erfolgen kann. Indem auf das bei „Bier" Angeführte (p. 786) verwiesen wird, sei erwähnt, dass zur Luftkühlung in kleinen Brennereien zuweilen noch Kühlschiffe Verwendung finden, dass aber, besonders infolge der durch das Maischraumsteuergesetz veranlassten Vergährung von Dickmaischen, Wasser- und Eiskühlung meist verwendet wird, wobei die Kühlvorrichtungen häufig mit den Vormaischbottichen verbunden sind (s. o.).

Einen häufig verwendeten, vom Maischbottich unabhängigen Kühlapparat, den *Theisen*'schen Berieselungskühler, zeigt im Querschnitte Fig. 160 (*Muspratt*). Derselbe ist dem *Lawrence*'schen Milchkühler nachgebildet und beruht, wie dieser, auf Verteilung der warmen Flüssigkeit über eine sehr grosse durch Wasser gekühlte Fläche. Die

Kühlflächen bestehen aus fein polierten Kupferplatten, welche entsprechend gewellt sind und seitlichen Abschluss durch Rotgussstirnwände finden. Die obere Fläche jeder Windung liegt horizontal, um den Abfluss der Maische möglichst aufzuhalten, während die untere Seite derartig geneigt ist, dass der Weg der Maische möglichst verlängert wird, ohne dass letztere die Kühlfläche jemals verlässt und ins Fallen oder Tropfen kommt. Während des Betriebes ist der ganze Apparat mit einer gleichmässig herabfliessenden Schicht von Maische überzogen, auf welche demnach die ganze Kühlfläche einwirkt, so dass die Maische mit der gewünschten Temperatur in dem darunter befindlichen Sammelbecken anlangt und von dort gekühlt dem Gährbottich zugeleitet wird.

Fig. 160.



Das Kühlwasser tritt unten bei h zwischen die Kühlplatten und wird zunächst in einem nach oben durchbrochenen Wasserverteilrohr durch den ganzen Apparat geleitet: aus diesem Rohre steigt es gleichmässig in der ganzen Breite des Apparates nach oben unter steter Reibung an den Wänden. Es ist demnach keine Stelle in der gesamten Kühlfläche, welche nicht von innen durch stets erneutes Wasser gekühlt und von aussen durch eine dünne Schicht stets wechselnder Maische bedeckt wird. Das stark erwärmte Kühlwasser verlässt bei i den Apparat und kann zum Kesselspeisen, Spülen etc. mit Vorteil verwendet werden.

Die gleichmässige Zuführung der dicken und nicht immer homogenen Kartoffelmaische erfordert eine besondere Vorrichtung. Das geräumige Maischzuleitungsrohr B teilt sich über dem Becken c in zwei Arme, welche auf dem Boden dieses Beckens rechtwinklig an die Verteilrohre bb anschliessen. Die letzteren reichen über die ganze Breite des Apparates und haben nach oben Ausströmeöffnungen, welche durch aufgeschobene Hülsen so zu justieren sind, dass die Maische im ganzen Becken in gleicher Stärke austritt. Dieselbe hat sodann zwei schräg gestellte Scheidewände zu übersteigen, welche oben an rotierende Wellen dd anschliessen, auf deren geneigten und inneren Flächen sie sodann in mässiger Geschwindigkeit abgleitet, um von da sich auf den konischen Ansatz des Apparates und weiter auf die Kühlflächen zu ergiessen. Diese Scheidewände sind verstellbar und behufs vollständigen Ablassens der Maische und Reinigung ganz herauszuziehen. Die nach innen gerichtete Rotation der Rohre dd bewirkt, dass keine Schalen,

Stücke oder sonstige feste Beimengungen der Maische sich beim Uebersteigen der Wände festsetzen können, was eine gleichmässige Verteilung unmöglich machen würde. Durch Verbindung mit der Transmission, durch ablaufende Gewichte oder mit der Hand wird diese Verteilung in Bewegung gehalten.

Die Seitenwände haben in ihrer ganzen Höhe leicht abnehmbare Deckplatten, nach deren Entfernung die inneren vom Wasser bespülten Flächen freigelegt sind und mittelst einer nach beiden Seiten auf Draht befestigten Rundbürste leicht von Niederschlägen aus dem Wasser befreit werden können. Der ganze Apparat ruht in Gabellagern auf zwei gusseisernen Ständern; zwischen den Tragarmen der Ständer und den Gabellagern liegen Schraubenmuttern, mittelst deren resp. der eingreifenden Schraubenbolzen der Lager diese letzteren zu heben oder zu senken sind, so dass diese horizontale Lage der Wellungen jederzeit genau zu justieren ist. Eine gleiche Lagerung und Vorrichtung hat noch besonders das Verteilungsbecken c, um dasselbe ebenfalls für sich genau horizontal, sowie höher oder tiefer stellen zu können.

Ehe wir nun zur Besprechung der Gährung übergehen, noch einige Angaben über die Verarbeitung sonstiger stärkemehlhaltiger Rohstoffe: Roggen, Mais etc. Roggen (Korn) wird als Maischmaterial gegenwärtig hauptsächlich in den Presshefefabriken verwendet, die dann als Nebenprodukt den Kornspiritus gewinnen. Soll jedoch unter Umständen Roggen in der eigentlichen Brennerei verwendet werden, so geschieht dies nach dem Hochdruckverfahren, wie bei Mais. Dieser wurde ursprünglich sehr fein geschrotet mit oder ohne Malzzusatz mit lauwarmem Wasser eingeteigt, die Masse unter fortwährendem Rühren mit Dampf auf 75° R. erhitzt zur Quellung der Stärke, dann auf 56° R. abgekühlt und nach Zusatz des erforderlichen Malzes 2—3 Stunden der Verzuckerung überlassen. Da die Ausbeute mangelhaft war, quellte man den Mais vor dem Zerkleinern in schwefliger Säure ein. Diese Verfahren sind jetzt durch die Anwendung des Hochdruckverfahrens verdrängt worden, das bedeutend bessere Ausbeuten liefert: Es wird der Mais ungeschrotet, im ganzen Korn gedämpft und zwar unter Zusatz von Wasser, da er an und für sich nicht die zur Verkleisterung und Aufschliessung der Stärke erforderliche Wassermenge enthält. Da der Mais im Wasser untersinkt, verwendet man zum Dämpfen einen Henze mit Rührwerk oder dämpft bei blasendem Ventil, so dass der Inhalt des Dämpfers stets in kochender Bewegung bleibt. Man dämpft meist bei 3—4 Atm. Druck und bläst unter gleichem Druck aus (durch den Barthel). Wird Mais mit Kartoffeln zu-

gleich auf Spiritus verarbeitet, so dämpft man am besten beide getrennt, doch lässt sich auch unter gewissen Bedingungen gemeinschaftliche Verarbeitung durchführen. — Aehnlich wie Mais wird auch Dari (Sorghohirse, Guineakorn) verarbeitet. — Reis wird (in Italien) meist (wie bereits angegeben) mit Schwefelsäure verzuckert, doch lässt er sich auch nach dem Hochdruckverfahren, ähnlich wie Mais, verarbeiten.

Gährung der Maische. Die nach den verschiedenen Verfahren aus den verschiedenen Rohmaterialien erzielte süsse Maische wird unter Zusatz von Hefe (meist „Kunsthefe“, s. o.) vergohren.

Der Zusatz der Hefe erfolgt bereits auf dem Kühlschiff oder im Maischbottich, falls dieser Wasserkühlung besitzt; bei Verwendung von Röhrenkühlern (Gegenstromkühlern) im Gährbottich. Die Gährung geht vor sich in den Gährbottichen (früher Maischbottiche genannt, s. o.), Gefässen aus Eichen- oder Fichtenholz von 1000 bis 5000 l Inhalt, die im sog. Gährraum stehen. Dieser muss immer möglichst gleiche Temperatur (14—16° R.) besitzen, hell, gut ventiliert und leicht reinzuhalten sein. Die Gährbottiche werden, da bei der Gährung infolge der Kohlensäureentwicklung ein Steigen der Maische stattfindet, nicht völlig angefüllt, sondern müssen oben einen freien Raum, den „Steigraum“ (5—10% des Inhalts) bieten.

Man unterscheidet drei Perioden der Gährung: die Angährung, Hauptgährung und Nachgährung. Es herrscht zunächst nach dem Anstellen (Zugeben der Hefe) anscheinend Ruhe, doch spätestens nach 2 Stunden zeigt das Entweichen von Gasblasen den Beginn der Gährung an. In dieser ersten Periode überwiegt das Wachstum der Hefe ihre Gährthätigkeit. Nach etwa 24 Stunden beginnt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und beträchtlicher Temperatursteigerung die zweite Periode; die Temperatur steigt von 12—15° R. (Anstelltemperatur) auf 24—25°. Höher soll die Temperatur nie steigen, besser ist's, nur auf 22—23° steigen zu lassen. Während der Hauptgährung tritt das Hefewachstum gänzlich zurück; es überwiegt die eigentliche Gährthätigkeit. Nach weiteren 12 St. folgt die dritte Periode, in der die Gährungserscheinungen weniger lebhaft sind: doch hören sie, weil in dieser Periode durch die Nachwirkung der Diastase die Dextrine in Maltose übergeführt werden und zur Vergährung gelangen, nie völlig auf. Die Temperatur soll nie 22—23° übersteigen. Nach drei Tagen muss die Gährung vollendet sein.

Ueber die Gährführung äussert sich *Lintner* (Hdb. d. landw. Gewerbe) in folgenden Worten: „Einer der wichtigsten Faktoren in der Spiritusfabrikation ist die Gährführung. Man versteht darunter die

Regulierung der Gährungsbedingungen behufs Erzielung der grösstmöglichen Ausbeute an Alkohol.

Bei der Gährführung kommt neben der zur Verfügung stehenden Gährdauer in erster Linie die Konzentration der Maische in Betracht; von dieser ist abhängig die Regulierung der Temperaturverhältnisse während der Gährung und das Quantum der Hefeaussaat.

Die Gährdauer ist in Deutschland gesetzmässig eine dreitägige.

Was die Konzentration der Maische betrifft, so ist man in Deutschland durch das Maischraumsteuergesetz auf die Bereitung dicker Maischen hingewiesen. Je konzentriertere Maischen man zur Vergährung bringen kann, desto günstiger gestaltet sich die Ausnützung des versteuerbaren Raumes. Man muss dem Maischraumsteuergesetz nachrühmen, dass es die Ausbildung des Dickmaischens und damit die technische Entwicklung der Spiritusfabrikation wesentlich gefördert hat. Wie *Märcker* und *Behrend* nachgewiesen und *Kruis* u. A. bestätigt haben, verdient die Dickmaischung überhaupt den Vorzug vor der Dünnmaischung.

Die Konzentration der Maische findet nun wohl ihre Grenze bei 26—27° Ball. *Delbrück* hat zwar durch Versuche mit Rohrzuckerlösung gezeigt, dass man bei starker Hefeaussaat innerhalb der gesetzlichen Gährfrist noch 18 Volumprozent Alkohol erzeugen kann; allein, wenn auch die Hefe einen so hohen Zuckergehalt noch zu vergähren vermag, so ist die Herstellung solch konzentrierter Maischen selbst mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft. Schon die Konzentration von 26—27° Ball. wird bei Kartoffeln mit 20% Stärke nur erreicht, wenn man auf alle mögliche Weise Wasser zu entfernen und fernzuhalten sucht, so durch Verwendung trockenen Dampfes im Henzedämpfer, starkes Ablassen von Fruchtwasser, möglichst geringe Maischwassermenge im Vormaischbottich, sehr konzentrierte Hefe, Anwendung der Maischentschalung u. s. w." (Unter Maischentschalung versteht man die Entfernung der Treber und Schalen durch Abpressen der Maische.)

„Bei stärkearmen Kartoffeln und Mais wird man sich meist mit einer Konzentration von 22° Ball. begnügen.

Die untere Grenze der Konzentration dürfte bei 20°, selten wohl bei 18° Ball. zu suchen sein.

Maischen mit weniger als 18° Ball. gehören in die Kategorie der Dünnmaischen. Für die deutschen Verhältnisse haben sie keine Bedeutung.

Maischen von 18—20° Ball. werden in ihrer Gährung durch die

52*

Anstelltemperatur reguliert. Dieselbe muss so gewählt werden, dass die Angährung nicht zu rasch eintritt, dass die Temperatur in der Hauptgährung nicht über 25° R. steigt. Da bei Maischen von 20° Ball. im Allgemeinen eine Temperatursteigerung von 14° R. anzunehmen ist, so entspricht dieser Forderung eine Anstelltemperatur von 11—12° R.

Ueber die Beziehungen zwischen Konzentration, Temperatursteigerung und Anstelltemperatur giebt folgende Tabelle von *Märcker* Aufschluss:

Konzentration der Maische:	Temperatursteigerung:	Anstelltemperatur, wenn als Maximaltemperatur erreicht werden soll:	
		24° R.	**23° R.**
20° Ball.	14° R.	10,0	9,0
17,5	12,6	11,4	10,4
15	11,2	12,8	11,8
12,5	9,4	14,6	13,6
10	6,1	17,9	16,9
7,5	4,7	19,3	18,3

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich Maischen von 17—18° Ball. durch nicht schwer zu erreichende Anstelltemperaturen innerhalb der für die Gährung erforderlichen Temperaturgrenzen halten lassen. Noch leichter gelingt dies für Maischen von 15° Ball. und darunter. Setzt man als Grenze für die Temperatursteigerung 23 bis 24° R. hin, so beginnen indessen schon bei Maischen von 20° die Schwierigkeiten. Dieselben steigern sich jedoch noch erheblich bei konzentrierteren Maischen, bei welchen die Temperaturerhöhung entsprechend den grösseren Mengen des zu vergährenden Zuckers wächst, so dass dementsprechend die Anstelltemperatur noch niedriger als 9° R. gewählt werden müsste. Dieses ist nun aber nicht möglich, einmal wegen der wohl in den meisten Fällen nicht ausreichenden Kühlung, andrerseits, weil durch eine derartig niedrige Anstelltemperatur die Angährung verzögert und damit die gerade für die Vergährung so wichtige Hefevermehrung beschränkt werden würde. Man hilft sich nun hier einfach damit, dass man sich unabhängig von der Anstelltemperatur macht, indem man durch eine künstliche Temperaturregulierung, durch die von *Delbrück* in den Brennereibetrieb eingeführte Gährbottichkühlung, die Temperaturverhältnisse und damit den Verlauf der Gährung beherrscht."

Die Hefemenge wird durch „Vorstellen" geregelt, d. h. dadurch, dass man die Hefe zunächst bei 18° R. mit einem kleinen Teile der Maische ($\frac{1}{100}$ etwa) anstellt und dann nach etwa 2 St. diese vorgestellte Maische mit der Hauptmaische vermengt. Dann hat sich auch für die Vergährung von Dickmaischen das sog. „Auffrischen",

d. h. Zusatz von kaltem Wasser zur gährenden Maische bewährt; es werden hiedurch die bei der Gährung entstehenden, die Thätigkeit der Hefe hemmenden Produkte verdünnt.

Man unterscheidet bei der Gährung zwei Hauptformen: die „steigende und fallende Gährung“ und die „wälzende Gährung“. Bei letzterer wird in Folge gleichmässiger Gasentwickelung die Maische in der Mitte des Bottichs gehoben und an den Wänden nach unten geführt; bei ersterer wird durch Ansammlung von Kohlensäure in der Maische dieselbe langsam emporgehoben, bis der Druck des Gases die Zähigkeit der Maische überwindet und nun ein plötzliches Zurückfallen unter Gasentwicklung eintritt. Gefürchtet ist die „Schaumgährung“, welche zu Verlusten durch Ueberschäumen führt und durch Bespritzen mit Oel oder Petroleum bekämpft werden kann.

Als vorzügliches Antisepticum zur Unterdrückung von schädlichen Nebengährungen hat sich die schon mehrmals erwähnte, von *Effront* in den Betrieb eingeführte Flusssäure bewährt.

Was schliesslich die bei der Spiritusfabrikation aus stärkehaltigen Materialien stattfindenden Verluste und die Ausbeute betrifft, so sei nach *Märcker* Folgendes angeführt:

Die Verluste verteilen sich auf unaufgeschlossenes Stärkemehl (bei gutem Betriebe 0,5 %, bei mittlerem 2 %, bei schlechtem 3 %), auf unvergohrene gelöste Kohlehydrate (4—7—12 % des Zuckers und Dextrins) und auf Nebengährungen, Verdunstung von Alkohol u. s. w. (10—15—20 % des wirklich vergohrenen Zuckers). Rechnet man auf 1 kg Stärke theoretisch 71,6 Literprozente Alkohol, so haben wir pro Kilogramm Stärkemehl

	Prozente der theoretischen Ausbeute	Literprozente Alkohol pro Kilo Stärkemehl
vorzüglichster Betrieb	88,3	63,2
mittlerer „	80,2	57,4
schlechter „	72,6	52,0.

„Die höchste der angegebenen Zahlen mit 63 Literprozent Alkohol pro Kilogramm Stärkemehl wird man natürlich nur ausnahmsweise erreichen können, wenn alle Verhältnisse in jeder Beziehung günstig liegen, aber 60 Literprozent muss jeder kundige Brenner, welcher in einer gut eingerichteten Brennerei mit mittleren Materialien arbeitet, liefern können.“

Presshefefabrikation. Die zur Bäckerei verwendete Presshefe ist eine obergährige Hefe, durch Waschen und Pressen von Nährflüssigkeit und Wasser befreit. Wie wir sehen werden, be-

ruht die Lockerung des Brotteiges beim „Gehen“ auf Kohlensäureentwickelung. Diese Kohlensäure entsteht einesteils durch Vergährung des Zuckers im Mehle, andrerseits aber auch durch Selbstgährung der Hefe; es fällt sonach die „Gährkraft“ einer Hefe nicht direkt mit der „Triebkraft“ zusammen, wenn sie auch meist übereinstimmen. Bei der Presshefefabrikation handelt es sich um Erzielung einer triebkräftigen und haltbaren Hefe.

Die Presshefe wird durch Aussäen von Hefe in eine geeignete Nährlösung erzeugt. Bewährt haben sich als Nährlösungen Maischen, die nach den oben besprochenen Methoden unter Verwendung von lichtem Darrmalz einerseits, von Roggen, daneben Mais, auch Buchweizen und Gerste andrerseits hergestellt werden. Es sind zwei Hauptverfahren zu unterscheiden: das ältere Verfahren mit Anwendung treberhaltiger Maischen ohne Lüftung und das neuere (günstigere) mit Anwendung klarer Würzen und künstlicher Luftzufuhr zur gährenden Würze.

Beim älteren Verfahren werden die zum Maischen erforderlichen Rohmaterialien gereinigt und zerkleinert, dann ohne Dämpfen gemaischt, damit die für Ernährung und Vermehrung der Hefe wichtigen Eiweissstoffe nicht ungünstig beeinflusst werden. Man verfährt beim Maischen ähnlich, wie in der Brauerei bei aufwärts maischender Infusion (vgl. pag. 780; 784); die Konzentration der verzuckerten Maische beträgt gewöhnlich 16—18 % Balling. Die Maische wird auf Kühlschiffen soweit abgekühlt, dass sie nach Zusatz von etwas Wasser oder besser Schlempe auf die Anstelltemperatur kommt. Als Aussaatmaterial für diese „Hauptmaische“ dient eine Mutterhefe, die in der „Hefemaische“ fortlaufend gezüchtet wird.

Für die Bereitung dieser Mutter- oder Ansatzhefe folgen sich die Operationen in ähnlicher Weise, wie bei der Kunsthefebereitung: Herstellung der Hefemaische, Säuern des Hefegutes, Kühlen, Anstellen und Abnahme der Mutterhefe. Als Rohmaterialien für die Hefemaische dienen Roggen und Darrmalz; die Maische hat eine Konzentration von 22—24 % Balling. Angestellt wird die Hefemaische, nach der Säuerung, mit Mutter- oder Presshefe oder einem Gemenge von beiden.

Ehe die Hauptmaische mit Hefe angestellt wird, setzt man ihr Schwefelsäure oder besser Milchsäure (in Form von geklärter Schlempe) zu bis zu einem bestimmten, nach Maischmaterial und Konzentration der Maische verschiedenen Säuregrade. Der Säurezusatz erfolgt am besten zur gekühlten Maische. Die Hauptmaische wird auf etwa

12 % Ball. verdünnt, mit Ansatzhefe angestellt (bei 18—20° R.) und bleibt dann sich selbst überlassen, wobei sich unter Vergährung von Zucker die Hefe vermehrt. Ist die Hefe reif, so wird sie vorsichtig oben abgeschöpft; der Bottich bleibt nach Entnahme der Hefe zu völliger Vergährung der Maische stehen. Die entnommene Hefe wird von den Trebern durch Sieben getrennt und zu weiterer Reinigung abgewässert. Der Hefebrei wird schliesslich durch Pressen entwässert. Die einzelnen Presskuchen werden zur Erzielung gleichmässigen Produktes gemischt und in Beuteln oder Pfundstücken (daher der Name Pfundhefe) in den Handel gebracht. Für Herstellung billigerer Sorten von Presshefe wird nach dem Abwässern Stärke zugesetzt, meist Kartoffelstärke (10—60 % des Gewichtes der reinen Hefe). Die Presshefe ist von beschränkter Haltbarkeit und soll rasch konsumiert werden; sie kann indes einige Zeit an kühlem, trocknem und luftigem Orte aufbewahrt werden. Die Gährkraft einer Hefe wird in den durch ein gegebenes Quantum entwickelten CC . CO^2 ausgedrückt. Die Hefe enthält durchschnittlich 75 % Wasser.

Beim neueren sog. Lufthefeverfahren wird mit klaren, treberfreien Würzen gearbeitet und während der Gährung Luft zugeführt, wodurch einerseits das Entnehmen der ganzen Hefe möglich, andrerseits die Vermehrung der Hefe gefördert wird. Während beim alten Verfahren die Ausbeute nie über 13 % der Schrotmenge beträgt, kann man beim neuen Verfahren 30 % Ausbeute erzielen.

Verarbeitung zuckerhaltiger und alkoholhaltiger Rohstoffe. Ehe wir nun zur Besprechung der Destillation der weingaren Maische übergehen, sei hier das Nötige über Verarbeitung zucker- und alkoholhaltiger Rohstoffe angeführt. Bei ersteren kommt von den bis jetzt besprochenen Operationen noch die Gährung in Betracht; letztere sind überhaupt nur der Destillation zu unterwerfen. Von zuckerhaltigen Stoffen kommen Zuckerrüben, Melasse und süsse Früchte zur Verwendung, von alkoholhaltigen steht der Wein obenan, doch kommen auch Weinhefe und Trester, dann Abfälle der Brauereien in Betracht.

Die in Deutschland bei dem geringen Zuckergehalte der Säfte des Maischraumsteuergesetzes wegen nicht lohnende Verarbeitung der Zuckerrüben auf Spiritus wird in Oesterreich und besonders in Frankreich viel betrieben. Es werden zu diesem Behufe die Rüben, wie bei „Rübenzucker“ besprochen, gewaschen, zerkleinert und der Saft durch Maceration, Diffusion aus Schnitzeln oder Pressen aus Rübenbrei gewonnen. Zum Auslaugen der Schnitzel verwendet

man, um den Gehalt des Saftes an Hefenährstoffen zu erhöhen, nach *Champonnois* Vorgange die heisse, vom Destillierapparate kommende Schlempe. Zur Erzielung reiner Gährungen werden Schnitzel oder Rübenbrei mit etwas Schwefelsäure besprengt. Die Gährung wird bei Beginn des Betriebes durch Presshefe eingeleitet, später wird in Gährung begriffener Saft dem frischen Safte zugefügt. Da die Säfte selten mehr als 9 % Zucker enthalten, erhält man nur 4—5 Vol. % Alkohol. Der Rohspiritus aus Rüben enthält weniger Amylalkohol, dagegen mehr Propyl- und Butylalkohol; er ist schwieriger zu raffinieren als Kartoffelspiritus.

Bezüglich der Verarbeitung von Melasse sei zunächst auf pag. 713 und 715 verwiesen und dann noch Folgendes beigefügt: Es kommt für die Brennerei hauptsächlich die Restmelasse der Osmoseentzuckerung in Betracht, die etwa den gleichen Zuckergehalt, wie die ursprüngliche Melasse, ca. 50 % besitzt, aber wegen Anhäufung schwer diffundierbarer Nichtzuckerstoffe nicht weiter auf Zucker verarbeitet werden kann. Sie ist, da sie freie Fettsäuren und Spaltpilze, dagegen zu wenig Hefenährstoffe enthält, schwer vergährbar; wird zunächst zur Unschädlichmachung der Spaltpilze und Fällung gährungshemmender Stoffe unter Druck mit etwas Wasser erhitzt, dann mit Wasser (2—3 T.) gemischt zur Erzielung der richtigen, vollständige Vergährung gestattenden Verdünnung, mit Schwefelsäure oder Salzsäure eben angesäuert, um die der Entwickelung der Gährthätigkeit der Hefe hinderliche Alkalinität zu beseitigen, und auf die Gährtemperatur abgekühlt. Die Konzentration soll dann 22—23 Saccharometergraden (= 15—16 % Zucker) entsprechen. Angestellt wird bei 15—18° R. mit einer aus Darrmalz oder Grünmalz hergestellten Kunsthefe. Die Gährung verläuft gleichmässig und ruhig mit etwa 10° Temperatursteigerung; es ist nur geringer Steigraum erforderlich. Die Alkoholausbeute beträgt durchschnittlich für 1 kg Rohrzucker 53,9 Literprozent Alkohol, das sind 84,5 % der theoretischen Ausbeute. Der Melassesprit enthält mehr Aldehyd und niedriger siedende Bestandteile, als der Kartoffelsprit, und ist weniger leicht zu reinigen. Ueber die zuweilen eintretende Salpetergährung vgl. pag. 749; über die Verarbeitung der bei der Destillation des Alkohols hinterbleibenden Schlempe auf Potasche vgl. pag. 473. Ebenso ist früher schon erwähnt, dass aus vergohrener Zuckerrohrmelasse der Rum (mit 70 % und mehr Alkohol) gewonnen wird.

Süsse Früchte werden meist in einfachster Weise im Kleinbetrieb verarbeitet. Die Früchte werden zerstampft in Fässern einer Selbstgährung überlassen; bei Kirschen und Zwetschgen werden

teilweise die Steine vorher zerdrückt, damit durch Zersetzung des im Samen enthaltenen Amygdalins (vgl. pag. 728) Bittermandelöl und Blausäure frei werden, die sich dann am Aroma des erzielten Branntweins beteiligen. Die gegohrene Masse wird in einfachen Brennzeugen (s. sp.) destilliert; man stellt durch eine erste Destillation zunächst einen schwachen Lutter dar und durch eine zweite, bei der man den „Mittellauf" als Primawaare auffängt, den verstärkten Trinkbranntwein. Kirschen geben nach *Behrend* pro 100 kg 8,5—11,7 l, im Mittel 10,2 l „Kirschgeist" von 50 %; Zwetschgen pro Hektoliter etwa 8,3 l „Zwetschgengeist", Heidelbeeren pro Hektoliter etwa 4, Himbeeren und Brombeeren 3 – 4 l von 50 %.

Aus Wein wird durch Destillation Weinbranntwein (Franzbranntwein, nach dem Städtchen Cognac in der Charente Cognac genannt) gewonnen mit Gehalt bis zu 60 Vol. % Alkohol. Dieser an den Weinbau gebundene Industriezweig hatte sich besonders in Frankreich stark entwickelt, bis die Verheerungen durch die Reblaus ihn beträchtlich schädigten; gegenwärtig importiert Frankreich viel Weinbranntwein und exportiert ihn als französischen Cognac; auch Deutschland stellt jetzt Cognac her. Viel „Cognac" wird indessen auch aus Spiritus und Cognacöl bereitet.

Destillation der weingaren Maische. Gehen wir nun zur Destillation der „weingaren" (vergohrenen) Maische über, durch welche der in derselben enthaltene Alkohol (meist nicht über 12 bis 13 Vol. %) gewonnen werden soll.

Ehe wir zur Besprechung der hiebei verwendeten Apparate übergehen, sei im Anschlusse an *Doenitz-Ilges (Märcker, Hdb. d. Spiritusfabrikation)* über einfache Destillation, Dephlegmation und Rectification Folgendes zusammengestellt.

Bei der einfachen Destillation haben wir bekanntlich zu unterscheiden zwischen dem Siedeprozess von Flüssigkeiten, welche mit einander in jedem Verhältnis mischbar sind und solchen, die es nicht sind. Alkohol und Wasser, auf deren Trennung es hier hauptsächlich ankommt, sind in jedem beliebigen Verhältnisse mischbar; doch kommen in den Maischen auch Fuselöle vor, die mit Wasser und verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten nicht unbedingt mischbar sind. Die Menge der letzteren ist aber äusserst gering.

Für mischbare Flüssigkeiten gelten nun folgende Gesetzmässigkeiten beim Sieden der Gemische:

„1. Die Siedetemperatur ist abhängig von dem Mengenverhältnis der Mischung. Aendert sich das letztere durch die Destillation, so ge-

schieht es stets in der Richtung, dass ein Steigen der Siedetemperatur eintritt, bis entweder eine unveränderliche Mischung oder ein isolierter Bestandteil erreicht ist.

2. Das Mengenverhältnis im Dampfgemisch ist abhängig vom Mengenverhältnis der flüssigen Mischung. Wo beide gleich sind, bleibt selbstverständlich auch die Siedetemperatur unverändert; sind sie ungleich, so ist stets derjenige Bestandteil im Dampfe stärker als in der Flüssigkeit vertreten, dessen Abnahme in der flüssigen Mischung die Siedetemperatur erhöht.

3. Die Siedetemperatur liegt höher als diejenige Temperatur, bei welcher die Summe der beiden Einzeldämpfe gleich dem gegebenen äusseren Druck ist.

Für die Alkoholdämpfe ergiebt sich nun aus diesen Sätzen Folgendes:

Wenn man ein Gemisch von Alkohol und Wasser zum Sieden erhitzt, so entwickeln sich aus der siedenden Flüssigkeit Dämpfe, deren Alkoholgehalt höher ist, als derjenige des ursprünglichen Gemisches; die zurückbleibende Flüssigkeit wird hiedurch alkoholärmer, fährt aber fort, alkoholreichere Dämpfe, als sie selbst ist, zu entwickeln. Mit dem Entweichen der alkoholreicheren Dämpfe und der Verarmung der zurückbleibenden Flüssigkeit erhöht sich der Siedepunkt. Schliesslich geht bei immer weiter steigender Siedetemperatur der letzte Rest des Alkohols über, ehe alles Wasser des ursprünglichen Gemisches in Dampf verwandelt war. Wenn man nun die entwickelten Dämpfe durch Abkühlen zum Verdichten bringt, so erhält man ein Destillat, dessen Alkoholgehalt erheblich höher ist als der Alkoholgehalt der ursprünglichen Mischung. Wenn man mit diesem Destillat den Prozess wiederholt, so erhält man immer alkoholreichere Destillationsprodukte, und man kann durch eine öftere Wiederholung aus einem sehr alkoholarmen Gemisch ein sehr alkoholreiches darstellen."

Für Gemische von Alkohol und Wasser hat *Gröning* eine Tabelle festgestellt, die angiebt, wie hoch der Alkoholgehalt der aus Mischungen von Alkohol und Wasser von bestimmten Mischungsverhältnissen und Siedetemperaturen entwickelten Dämpfe ist. (S. pag. 827.)

Man kann nun selbstverständlich durch wiederholte Destillation den Alkohol des Destillates anreichern; allein dies hat doch seine Schwierigkeiten. Destilliert man, bis aller Alkohol übergegangen ist und unterwirft dann das Destillat aufs Neue der Destillation u. s. w., so findet im Anfange zwar ziemlich rasch, später aber nur sehr langsam die Anreicherung statt, wie aus der Tabelle zu ersehen. Man er-

Gröning's Alkoholtabelle.

Alkoholgehalt der siedenden Flüssigkeit Vol. %	Siedepunkt derselben ° C	Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe Vol. %	Alkoholgehalt der siedenden Flüssigkeit Vol. %	Siedepunkt derselben ° C.	Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe Vol. %
90	78,75	92	15	90,00	66
80	79,38	90,5	12	91,25	61
70	80,00	89	10	92,50	55
60	81,25	87	7	93,75	50
50	82,50	85	5	95,00	42
40	83,75	82	3	96,25	36
30	85,00	78	2	97,50	28
20	87,50	71	1	98,75	13
18	88,75	68	0	100,00	0

hält so z. B., wenn man eine Maische von 14 Vol. % = 11,3 Gew. % wiederholt destilliert, folgende Destillate:

I. Destillat	32,3	Gew. %	Alkohol
II. „	55,0	„	„
III. „	70,3	„	„
IV. „	78,5	„	„
V. „	83,0	„	„

Man erhält also erst bei fünfmal wiederholter Destillation ein Produkt von 83 Gew. %. Deshalb hat man längst Apparate für zusammengesetzte Destillation konstruiert, in denen in einer einzigen Operation hochgrädiges Verkaufsprodukt erhalten wird. Dies ist natürlich nur möglich, wenn man in demselben Apparat eine wiederholte Verdichtung und Wiederverdampfung, d. h. Rectification und Dephlegmation vornimmt (vgl. pag. 604).

„Rectification und Dephlegmation stehen in einem organischen Zusammenhange, so dass die eine ohne die andere nicht denkbar ist.

In allen neueren Destillierapparaten streichen die aus der Maische entwickelten alkoholischen Dämpfe zuerst durch eine Rectificationskolonne und aus dieser in den Dephlegmator oder Kondensator, in welchem eine Abkühlung und teilweise Verdichtung zum Zwecke der Verstärkung derselben erfolgt. Die verdichtete Flüssigkeit fliesst aus dem Dephlegmator in den Rectificator und begegnet hier, weiter abwärtsfliessend, einem aufsteigenden Strom von schwach alkoholischen Dämpfen, welche die ihnen entgegenströmende Flüssigkeit wieder zum Sieden und Verdampfen bringen und sich dabei selbst an Alkohol anreichern. Bei oftmaliger Wiederholung dieser Operation wird schliesslich ein an Alkohol sehr hochgradiges Produkt erzielt. Es

ist hienach klar, dass Rectificator und Dephlegmator von einander abhängig sind, denn der Dephlegmator hat sozusagen den Rectificator zu speisen, während letzterer dem Dephlegmator wiederum die Dämpfe zuführt, welche derselbe durch Kondensation verstärken soll.

Wir beginnen zunächst mit der Theorie des Dephlegmators. Ueber die Art der Wirkung desselben bestehen zwei unvermittelt gegenüberstehende Ansichten. In dem Dephlegmator werden durch Kühlwasser oder vorzuwärmende Maische die aus dem Rectificator kommenden Alkoholdämpfe teilweise zum Verdichten gebracht und hiedurch verstärkt, und die ältere, bis vor Kurzem allgemein herrschende Ansicht nahm an, dass die Dämpfe sich hiebei in einen verdichteten alkoholärmeren Anteil, welcher als Lutter dem Rectificator wieder zugeführt wird, und in einen alkoholreicheren, unverdichtet bleibenden, welcher in den Kühler eintritt und hier als hochgradiges Produkt verdichtet wird, scheiden.

Hiergegen ist *Pampe* mit aller Schärfe aufgetreten und hat mit Recht darauf hingewiesen, dass die partielle Verdichtung zum Zweck der Verstärkung der Alkoholdämpfe noch durch keinen einzigen Versuch nachgewiesen sei und auch unmöglich bestehen könne. Im Dephlegmator findet vielmehr nach *Pampe* eine Verdichtung von Alkoholdämpfen derselben Zusammensetzung, als sie dort eintreten, ohne eine Scheidung in einen alkoholärmeren und reicheren Teil statt; die Wirkung des Dephlegmators besteht ebenso wie diejenige aller Rectificatoren darin, dass die verdichtete Flüssigkeit wieder durch den nachströmenden Dampf verflüchtigt und hiedurch, genau entsprechend den *Gröning*'schen Zahlen, verstärkt wird, wie dies auch bei jeder einfachen Destillation der Fall ist. Man muss sagen, dass *Pampe*'s Erklärung vollkommen ausreichend ist, und dass man durchaus nicht zu der, jeder experimentellen Grundlage entbehrenden Ansicht über die Scheidung der Dämpfe in einen alkoholreicheren und ärmeren Teil durch die Verdichtung im Dephlegmator zu greifen braucht.

Wir gewinnen also für die verstärkende Wirkung des Dephlegmators als die wahrscheinlichste Erklärung diejenige, dass in demselben durch die Abkühlung eine häufig wiederholte Verdichtung und von einer Verstärkung begleitete Wiederverdampfung stattfindet.

In den Rectificator fliesst nun die in dem Dephlegmator verdichtete Flüssigkeit, soweit dieselbe nicht schon in diesem Apparat selbst durch die nachströmenden Dämpfe zum Verdampfen gebracht war, zurück.

Der Rectificator besteht aus einer Anzahl von übereinander befindlichen Kammern, durch welche die im Dephlegmator verdichtete Flüssigkeit herabfliesst. Diesem Strom entgegen bewegt sich Dampf, welcher aus der Maische entwickelt wird und zwar nach dem Prinzip der Gegenströmung derart, dass die oben in den Rectificator einfliessende alkoholreiche Flüssigkeit schon alkoholreicheren Dämpfen begegnet, an welche sie aber immer noch von ihrem Alkoholgehalt abgeben kann. Sie begegnet bei ihrem Herabströmen immer alkoholärmeren Dämpfen und kann hiedurch bis auf den letzten Rest entgeistet werden. Die Wirkung des Dephlegmators wird selbstverständlich auch am energischsten sein, wenn in demselben eine Gegenströmung von Dämpfen und dem Kühlwasser stattfindet, so dass die verdichteten Flüssigkeitstropfen beim Heruntersinken von einer kälteren auf eine wärmere Stufe der Kühlfläche gelangen und hiedurch die entgegenströmenden Dämpfe entsprechend entgeistet werden."

Bezüglich des Wärmeverbrauches der zusammengesetzten Destillation sei dann Folgendes angeführt:

„Der Wärmeverbrauch der Destillation setzt sich aus folgenden Faktoren zusammen:

1. aus der Wärmemenge, welche zum Anwärmen der Maische auf die Siedetemperatur erforderlich ist;

2. aus den Wärmemengen, welche zum Verdampfen des Alkohols bei der Destillation aus der Maische, sowie bei der Verstärkung im Rectificator und Dephlegmator erforderlich sind;

3. aus dem Wärmeverbrauch, welcher in Folge der Leitung und Strahlung durch den Apparat verloren geht.

Diese Wärmemengen kommen wieder zum Vorschein:

1. in dem Kühlwasser, welches zum Verdichten und Verstärken der Alkoholdämpfe im Kühler und Dephlegmator gebraucht wird;

2. in der heissen Schlempe, welche entgeistet den Apparat verlässt;

3. in dem Alkohol, welcher mit einer gewissen Wärme dem Apparat entströmt.

Man kann daher den Wärmeverbrauch eines Apparates ganz genau feststellen, wenn man folgende Faktoren ermittelt:

1. die eintretende Maischmenge und ihre Temperatur;

2. die Menge des Kühlwassers und die Temperatur desselben beim Ein- und Austritt aus dem Apparat;

3. die durch Strahlung und Leitung bei dem betreffenden Apparat verloren gehenden Wärmemengen;

4. die Menge des abfliessenden Alkohols und seine Temperatur;

5. die Schlempemenge und ihre Temperatur.

Hievon ist mit Leichtigkeit Punkt 1, 2 und 4 zu ermitteln, dagegen ist die Bestimmung des Schlempequantums mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet, weil der in den Apparat eintretende Dampf gewisse Wassermengen mit sich führt, und die aus dem Apparat unter einem gewissen Druck und in Folge dessen mit einer hohen Temperatur austretende Schlempe beim Austritt ins Freie nicht unbeträchtliche Wassermengen verdunstet. Hiedurch werden natürlich die Bestimmungen mit Fehlern behaftet. Da es sich aber in den meisten Fällen nicht um absolute, sondern nur um vergleichende Bestimmungen handelt, ist die obige Methode immerhin brauchbar.

Die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung lassen sich nach den bekannten Coefficienten für Kupfer und Gusseisen ebenfalls berechnen; sie sind übrigens, wenn die betreffenden Apparate mit einer wirksamen Wärmeschutzmasse überzogen sind, wie dies im Interesse der Wärmeersparnis überall sein sollte, nicht so erheblich, dass sie einen Einfluss auf lediglich zum Vergleich ausgeführte Versuche ausüben könnten."

Destillationsapparate. „Wenn man der Geschichte des Destillierapparatbaues" nachgeht", sagt *Ilges* (in *Märcker's* Handbuch der Spiritusfabrikation), „muss man erstaunen über die grosse Zahl und Mannigfaltigkeit der zur Anwendung gebrachten Konstruktionen, sowie über die Langsamkeit in der Entwicklung der darin erstrebten Fortschritte. Während in dem zum Vergleich passenden Dampfmaschinenbau die erste brauchbare Maschine gleich von ihrem Erfinder *Watt* selbst so weit ausgebildet wurde, dass die Hauptteile derselben noch heute im Gebrauche sind, sehen wir in der Alkoholdestillation jahrhundertelang die einfache Blase mit Kühlschlange fast unverändert in allgemeiner Anwendung und erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts machen sich Versuche zur Verbesserungen bemerkbar." Indem er dann betont, dass es bei dem Mangel fortlaufender Veröffentlichungen ungemein schwierig und manchmal unmöglich sei, in der seit jener Zeit immer mehr anschwellenden Zahl von Konstruktionen die ersten Anfänge derjenigen Prozesse, deren vereinigte Anordnung das Wesen unserer heutigen Destillierapparate ausmacht, aufzufinden, giebt er eine historische Zusammenstellung, bei der er bezüglich der Entwicklung der heutigen Apparate die folgenden Hauptstufen unterscheidet:

I. Der einfachste Destillierapparat.

II. Anwendung der Dephlegmation, der Rectification und der Vorwärmung.

III. Destillierapparate mit mehreren Blasen.

IV. Anwendung des Wasserdampfes zur Destillation.

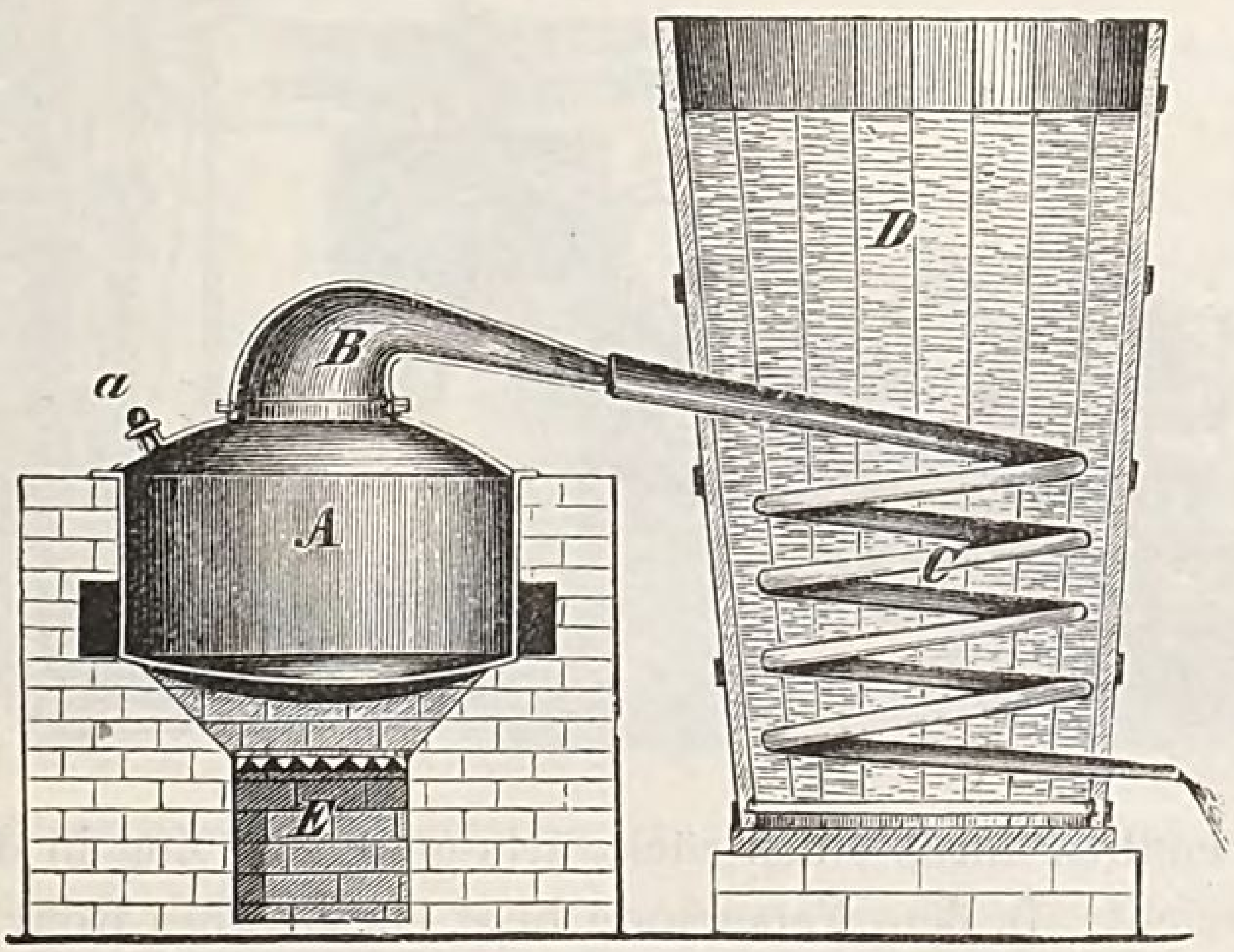
V. Die kontinuierliche Destillation.

VI. Destillierapparate für die Darstellung von gereinigtem Spiritus aus der Maische.

Wir können hier nun unmöglich die ganze Entwicklungsgeschichte der modernen Destillierapparate verfolgen. In dieser Beziehung sei auf die erwähnte, äusserst schätzenswerte Zusammenstellung verwiesen. Hier sei nur ein kurzer Ueberblick gegeben und einzelne Apparate herausgegriffen und besprochen.

Den einfachsten Destillierapparat, ein sog. einfaches Brennzeug stellt Fig. 161 (*Lintner*, *Hdb. d. landw. Gew.*; *Märcker*,

Fig. 161.



Hdb. d. Spiritusfabrikation) dar; er besteht aus Destillierblase A, Helm B, Kühlschlange C und Kühlfass D, und ist wohl ohne weitere Erklärung verständlich.

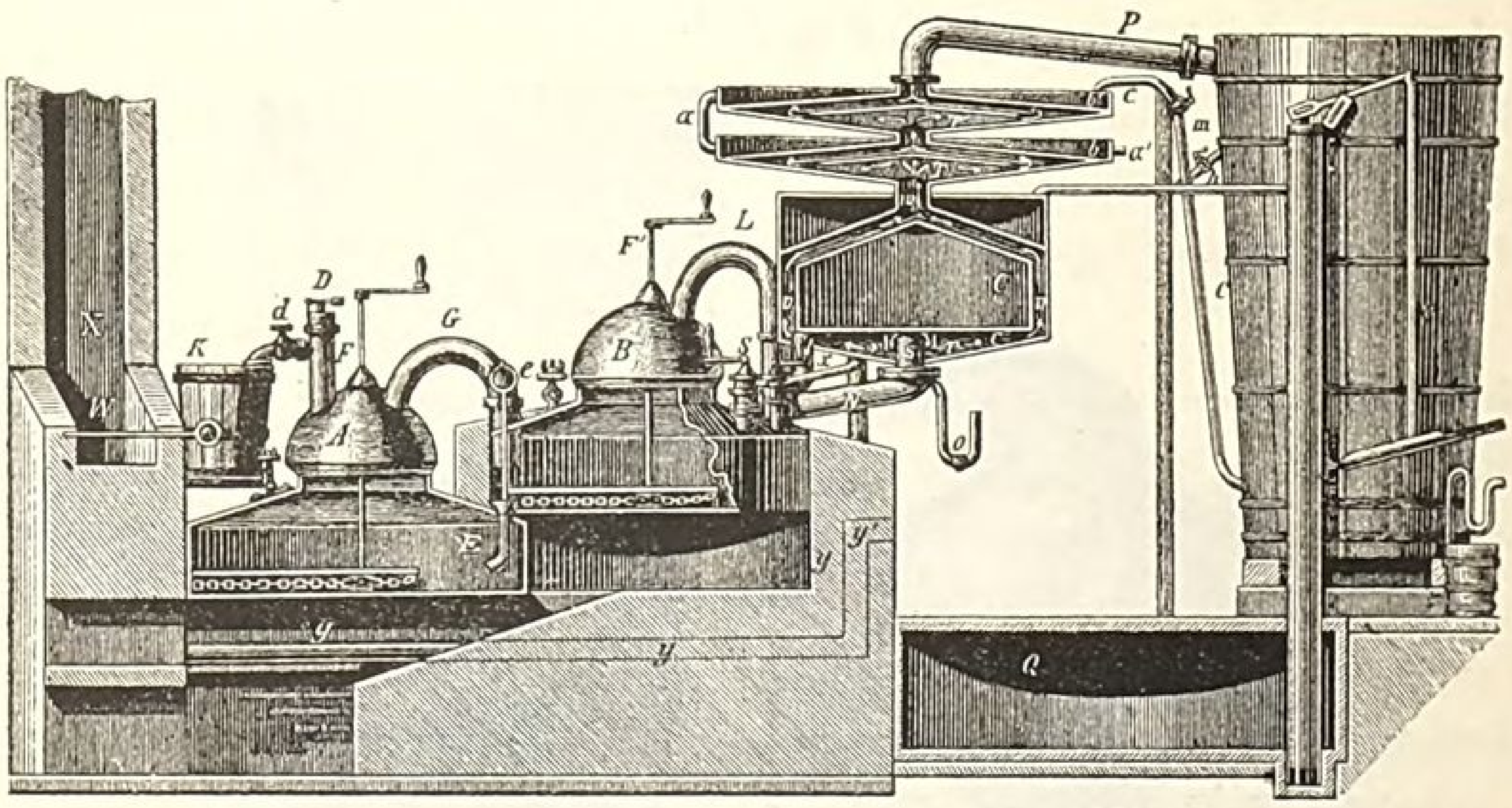
Den ersten Vorstoss in der Einführung einer wirksamen Dephlegmation, Rectification und Vorwärmung machte *Argand*, indem er die aus der Maische entwickelten Dämpfe durch eine stehende Schlange, welche sich in einem mit Wein gefüllten Gefässe befand, in der Richtung von unten nach oben durchstreichen liess und dann erst in die eigentliche Kühlschlange, und zwar in umgekehrter Richtung einführte. In der ersten Schlange erlitten die Dämpfe, indem dieselben den zu destillierenden Wein vorwärmten, Dephlegmation. Später (1801) machten einen weiteren Schritt in dieser Richtung unabhängig von ein-

ander *Eduard Adam* und *Solimani*. Bedeutenden Fortschritt bekundete dann (1819) in Deutschland der Apparat von *Dorn*. Er hat Blase, Helm, Vorwärmer, Rectificator und Kühlschlange.

Den ersten Zweiblasenapparat konstruierte *Pistorius* (1819); er ist noch heute in vielen kleineren Brennereien mit Vorteil im Gebrauch und bot gewissermassen das Vorbild für alle späteren Verbesserungen. Er ist in seiner älteren Form in Fig. 162 *(Muspratt)* dargestellt. Er besteht aus zwei Blasen A und B, dem Vorwärmer C, dem mit diesem verbundenen Rectificator C' und dem Dephlegmierapparate T T'.

Die Blase A ist über einer Feuerung eingemauert, deren Feuerluft zuerst in Zügen unter A zirkuliert, dann den Boden von B be-

Fig. 162.



streicht und endlich durch einen rückwärts gehenden Zug in den Schornstein X entweicht. In dem Feuerraum liegt ein eisernes Rohr y, welches in den engen Zug y' mündet und dazu dient, von hier heisse Luft unter die Malzdarre zu leiten. Sind beide Blasen und der Vorwärmer mit Maische gefüllt und ist die Flüssigkeit in A zum Sieden erhitzt, so treten die Dämpfe von A durch das Helmrohr G in die fast schon siedend heisse Maische in B, bringen diese auch völlig ins Kochen und führen die alkoholischen Dämpfe durch das Helmrohr L zunächst in das Rohr N, welches mit seinem unteren offenen Ende fast auf dem Boden der Blase B, mit seinem oberen Ende in dem Rohrstutzen S endet. Damit treten die Dämpfe in den Rectificator C', gewöhnlich Lutterkasten, Lutterbehälter genannt, der einen Teil des Vorwärmers C bildet. An dem Boden des Vorwärmers ist ein unten offener Cylinder r r befestigt, der über den Rohrstutzen S greift und fast an der tiefsten Stelle von C' endet. Die aus S kommenden Dämpfe werden

daher gezwungen, abwärts zu gehen, sie erfüllen den Raum C', kommen dabei mit dem Boden und den Wandungen des Vorwärmers in Berührung und werden zum Teile kondensiert. Die kondensierte Flüssigkeit sammelt sich in C', sperrt dadurch das Rohr r r ab, so dass die Dämpfe sich durch diese Flüssigkeit einen Ausweg bahnen müssen, wobei sie das Verdampfen des Alkohols und neue Verdichtung von Wasser herbeiführen.

Die im Rectificator nicht verdichteten Dämpfe entweichen in der Richtung der Pfeile durch die beiden Rohre v, welche durch den Vorwärmer hindurchgehen, und vereinigen sich im oberen Teile des Vorwärmers wieder in dem Rohre w. Beim Durchgange durch die beiden Rohre v werden die Dämpfe wieder abgekühlt, infolge dessen eine neue Menge kondensierter Flüssigkeit sich in C ansammelt. Sobald die Flüssigkeit hier das Niveau des Stutzens S erreicht hat, wird sie in diesen übertreten und von dort durch N in die Blase B zurückfliessen.

Bei w gelangen die Dämpfe in den ersten der beiden Dephlegmatoren, denen von *Pistorius* die charakteristische beckenförmige Gestalt gegeben wurde. Die *Pistorius'*schen Becken T T' haben die Form von Linsen; sie sind inwendig hohl und durch einen in ihrem Inneren befindlichen sehr stumpfen Kegel so geteilt, dass die Dämpfe sich an ihrer ganzen Oberfläche ausdehnen müssen, ehe sie entweichen können. Durch die Ausdehnung und die Berührung mit der kalten Luft findet wieder bedeutende Kondensation statt. Der Lutter (das Phlegma) fliesst durch w und v in den Rectificator zurück. Die Dämpfe treten in das zweite Becken T', werden hier nochmals dephlegmiert und gelangen endlich als starker Weingeistdampf in den Kondensationsapparat.

Im Anfange der Destillation wirkt die äussere Luft hinreichend dephlegmierend, bald aber erwärmen sich die Becken soweit, dass man sie kaum mit der Hand berühren kann. Dann lässt man zunächst auf das obere Becken mittelst des Hahnes m durch das Rohr c Wasser aus dem Kühlfasse fliessen. Beide Becken sind zu dem Zwecke mit einem Kranze von Kupferblech umgeben, welcher so hoch ist, dass eine Wasserschicht von einigen Centimetern Höhe darauf stehen bleibt. Sobald sich das Wasser hier erwärmt hat, lässt man mehr nachfliessen. Das warme Wasser des oberen Beckens läuft dann durch das Rohr α auf das untere Becken, nimmt hier noch mehr Wärme auf und fliesst endlich durch α' in ein Warmwasserreservoir. Durch die Regelung des Wasserzuflusses kann die Stärke des bei i abfliessenden kondensierten Weingeistes gleichfalls geregelt werden.

Die Füllung des Apparates geschieht immer durch den Vorwärmer, welcher so geräumig ist, dass er gerade die für eine Blase erforder-

liche Menge Maische fasst. Die weingare Maische befindet sich in dem Reservoir Q und wird durch die Pumpe a und das Rohr h in den Vorwärmer geschafft. Im Innern des Vorwärmers befindet sich eine von aussen zu bewegende Rührvorrichtung, die in der Zeichnung nicht angegeben ist. Sie dient dazu, die Maische während der Destillation manchmal zu bewegen, um die Wärme gleichmässiger zu verteilen. Durch ein mit einem Hahn (bei h) versehenes Rohr kann der Vorwärmer aus dem Kühlfasse mit Wasser gefüllt werden behufs Reinigung nach Unterbrechung der Destillation.

Aus dem Vorwärmer gelangt die Maische durch das Rohr t, welches durch das Ventil s geschlossen wird, in die Blase B und aus dieser fliesst sie durch das Ventil E, welches durch Lüften der Stange e geöffnet wird, in die Blase A. Der im Rectificator sich sammelnde Lutter wird nach jedesmaliger Destillation durch ein Rohr x und das Ventil y in die zweite Blase abgelassen. Im obern Teile des Helmes der beiden Blasen sind Stopfbüchsen angebracht, durch welche mittelst Kurbel zu bewegende Stangen F F′ gehen. Diese tragen an ihrem unteren Ende eiserne Ketten, die über den Boden schleifend das Anbrennen der Maische verhindern sollen.

Den beendigten Abtrieb der Blase A erkennt man daran, dass das Alkoholometer im Abflussrohr plötzlich bedeutend steigt, ein Beweis, dass ein wasserreicheres Destillat übergeht. Sobald dieses auf einen gewissen Grad gekommen ist, weiss man aus Erfahrung, dass die erste Blase nur noch Wasserdämpfe abgiebt. Um sich davon zu überzeugen, ist noch ein kleines Schlangenrohr mit dem Kühler K angebracht, durch welches man die Dämpfe durch Oeffnen des Hahnes d ausströmen lassen kann. Sinkt die Lutterwage in dem Destillat bis zum Nullpunkte ein, so ist die Füllung erschöpft und man lässt dann die Schlempe durch ein am Boden der Blase A befindliches Ventil abfliessen, nachdem man das Feuer vorher durch Abschluss der Zugöffnung und durch Sperrung des Registers W im Schornstein gedämpft hat. Beim Abfliessen der Schlempe öffnet sich ein im Rohre D angebrachtes Luftventil und lässt die äussere Luft in die Blase treten. Sobald die Blase entleert ist, öffnet man das Ventil E, füllt A wieder aus B, die Blase B wieder aus dem Vorwärmer und Rectificator, den Vorwärmer aus dem Maischreservoir und beginnt die Destillation von Neuem. Der Apparat liefert Destillate von 80—85 Vol. %. (Später wurde er in der Weise konstruiert, dass die beiden Blasen, Rectificator, Vorwärmer und Dephlegmator übereinander liegen, der Apparat also die Form einer Säule besitzt.)

Zu den Destillierapparaten mit mehreren Blasen ist der *Saint*

Marc'sche zu rechnen (1827), obschon derselbe später für eine Art von kontinuierlichem Betriebe mit periodischem Auslass der Schlempe benutzt wurde und in dieser Form noch heute in den englischen Kolonien Verwendung zur Destillation von Rum findet. Er zeigt die Grundform der kontinuierlichen Destillationsapparate, die hohe Säule (Kolonne), eingeteilt in geschlossene Abteilungen, welche nacheinander von der Maische in der Richtung von oben nach unten, von den Dämpfen in umgekehrter Richtung durchströmt werden.

Eine speziellere Form des Apparates mit mehreren Blasen war der *Gall*'sche Wechselapparat (1830), der aus zwei untereinander verbundenen, in gleicher Höhe stehenden Blasen mit seitlich höher stehendem Vorwärmer und darüber befindlichen Vorrichtungen für Rectification und Dephlegmation bestand und gestattete, die beiden Blasen abwechselnd als erste zu benutzen.

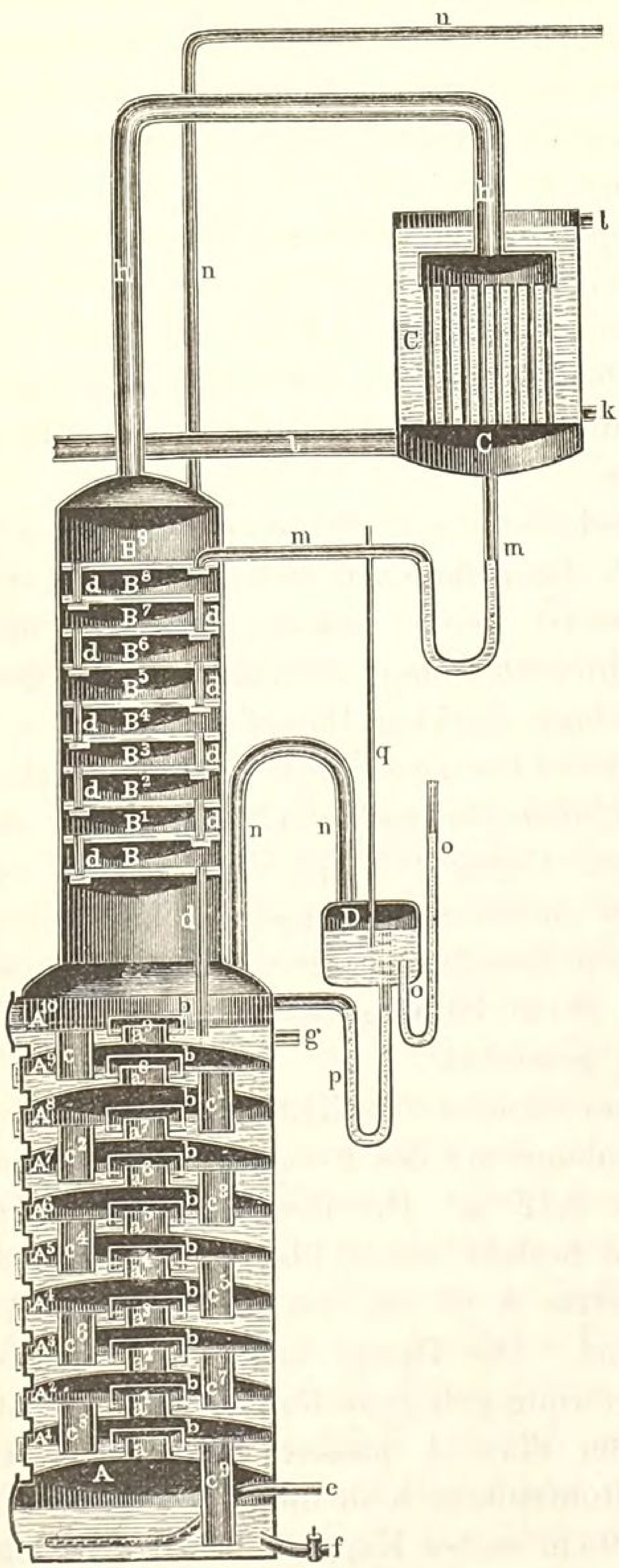
Einen wichtigen Abschnitt bedeutet die Einführung der Dampfdestillation, insofern dadurch das Anbrennen dicker Maischen verhütet und der Betrieb besser gestaltet werden konnte. Nachdem man anfangs, z. B. *Solimani* (s. o.), indirekten Dampf verwendet hatte, ging zuerst *Perrier* (1822) zur Anwendung direkten Dampfes über.

Die Elemente einer kontinuierlichen Destillation enthält bereits der Destillierapparat von *Cellier-Blumenthal* (1817), später von *Derosne* abgeändert; später haben *Coffey* (1831), *Champonnois* und *Savalle* (in den 50er Jahren) ihre vielbenutzten Apparate konstruiert. Ein von *Krause & Cie.* konstruierter *Savalle*'scher Destillierapparat ist in Fig. 163 (*Muspratt*; durch Hinweglassung einiger Blasen und Rectificationsräume verkürzt) gezeichnet.

Der Apparat besteht aus einer unteren Destillationssäule mit den Blasen A und einer Rectificationskolonne mit den Rectificatoren B; beide zusammen haben eine Höhe von 9,42 m. Die Destillationssäule hat einen Durchmesser von 94 cm und besteht aus 13 übereinander befindlichen Blasen, von denen die unterste A 63 cm, die 12 folgenden A^1, A^2 . . . aber nur 21 cm hoch sind. Der Dampf tritt durch das in der untersten Blase liegende, ringförmig gebogene Rohr e ein und entweicht, nachdem er den Inhalt der Blase A passiert hat, durch den 13 cm hohen und 21 cm weiten Rohrstutzen a in die zweite Blase A^1. Der Rohrstutzen ist hier mit der 29 cm weiten Kappe b bedeckt, welche so weit über das Rohr greift, dass sie mit ihrem unteren Rande 2,5 cm weit von dem Boden der Blase absteht. Auf ganz gleiche Weise, wie von A nach A^1, tritt der Dampf durch den Rohrstutzen a^1 und die Kappe b aus der Blase A^1 nach A^2 und ebenso aus einer Blase in die

andere, bis er die oberste Blase erreicht. Andererseits kommuniziert die Blase A mit A^1 durch das 10 cm weite Rohr c^9, dessen oberer Rand 8 cm hoch über dem Boden von A^1 endet; ein anderes Rohr c^8, an der entgegengesetzten Seite der Säule befindlich, verbindet A^1 mit A^2; c^7 verbindet A^2 mit A^3 u. s. f. Diese oben und unten offenen Röhren bewirken die Cirkulation der Maische.

Fig. 163.



Die Maische wird durch das Rohr g mittelst einer Pumpe oder aus einem Reservoir in die oberste Blase geleitet; sie erfüllt sie bis zum Rande des Abflussrohres c und sperrt dabei den das Rohr a^9 überdeckenden Rohrstutzen b ab, so dass der hieraus hervordringende Dampf durch die Maische hindurchbrechen muss. Bei weiterem Zufluss der Maische fliesst eine entsprechende Menge durch das Rohr c in die Blase A^9, erfüllt auch diese, um dann durch das Rohr c^1 in die Blase A^8 abzufliessen. Bei ununterbrochenem Zufluss der Maische lässt man von unten Dampf aufsteigen, dieser bricht sich, in dem Masse, wie jede einzelne Blase sich mit der einfliessenden Maische füllt, seinen Weg durch die Maische, erhitzt sie immer mehr, verwandelt ihren Alkohol in Dampf, so dass die Maische, unten angekommen, frei von Alkohol ist. Man kann sie dann durch f sofort abfliessen lassen; zweckmässiger ist es aber, den Abfluss nur periodisch vorzunehmen, indem man den Hahn f geschlossen hält, bis die ganze, verhältnismässig grosse untere Blase

gefüllt ist, um diese dann ganz zu entleeren. Man erreicht dadurch eine längere Berührung der Maische mit dem Dampf und geht sicher, dass die Schlempe wirklich völlig entgeistet wird. Die oberste und unterste Blase haben jede ein Mannloch von 40 cm Weite, die übrigen sind durch 15 cm weite seitliche, hermetisch verschliessbare Oeffnungen mit Leichtigkeit zu reinigen.

Aus der obersten Blase treten die Dämpfe in die 55 cm weite Rectificationssäule ein. Diese wird durch 16 je 16 cm hohe Abteilungen B, B^1, B^2 . . . gebildet. Der Boden jeder Abteilung besteht aus einer siebartig durchlöcherten Kupferplatte, durch welche der Dampf frei hindurchgeht, so lange keine Flüssigkeit im Rectificator verdichtet ist. Sobald sich aber Flüssigkeit niedergeschlagen hat, ist der Dampf gezwungen, durch diese hindurch zu gehen, und strömt somit in eben so viel Strahlen, wie Oeffnungen in der Siebplatte vorhanden, durch die Flüssigkeit hindurch, auf diese Weise die vollkommenste Rectification bewirkend. Die Flüssigkeit ihrerseits kann durch die Sieböffnungen nicht hindurch. weil diese durch den beständig nachdringenden Dampf in Anspruch genommen werden; der Dampf trägt daher die Flüssigkeit auf den Sieben. Die Cirkulation der Flüssigkeit im Rectificator findet durch die 1,5 cm weiten und 2 cm über den Rand jeder Siebplatte hervorragenden Abflussröhren statt.

Aus der obersten Abteilung des Rectificators leitet das 10 cm weite Rohr h die Dämpfe in den Röhrendephlegmator C. Er besteht aus einem 100 cm weiten eisernen Behälter, in welchem unten ein Boden liegt, in den eine grosse Anzahl von engen kupfernen Röhren eingesetzt sind. Diese enden oben in einem flach cylindrischen Körper, der die Fortsetzung und Erweiterung des Rohres h bildet. Der äussere Behälter wird durch das Rohr k mit Wasser gefüllt, welches nach seiner Erwärmung durch l abfliesst. Das im Dephlegmator kondensierte Wasser fliesst beständig durch das gebogene Rohr mm in die oberste Abteilung des Rectificators zurück; die nicht verdichteten Dämpfe gehen durch das Rohr i in den Kondensator. Je nachdem man den Zufluss des Kühlwassers im Dephlegmator regelt, kann man unmittelbar aus der Maische einen Spiritus von beliebiger Stärke ziehen.

Bei der Arbeit mit diesem Apparate ist eins zu berücksichtigen. Da die ganze Flüssigkeit im Rectificator von den unter ihr befindlichen Dämpfen getragen wird, kann der Apparat nur regelmässig funktionieren, wenn der Dampfdruck während der ganzen Zeit der Destillation konstant erhalten wird, und hierauf ist alle Aufmerksamkeit zu verwenden. Zur Indikation des Druckes kann man entweder auf der

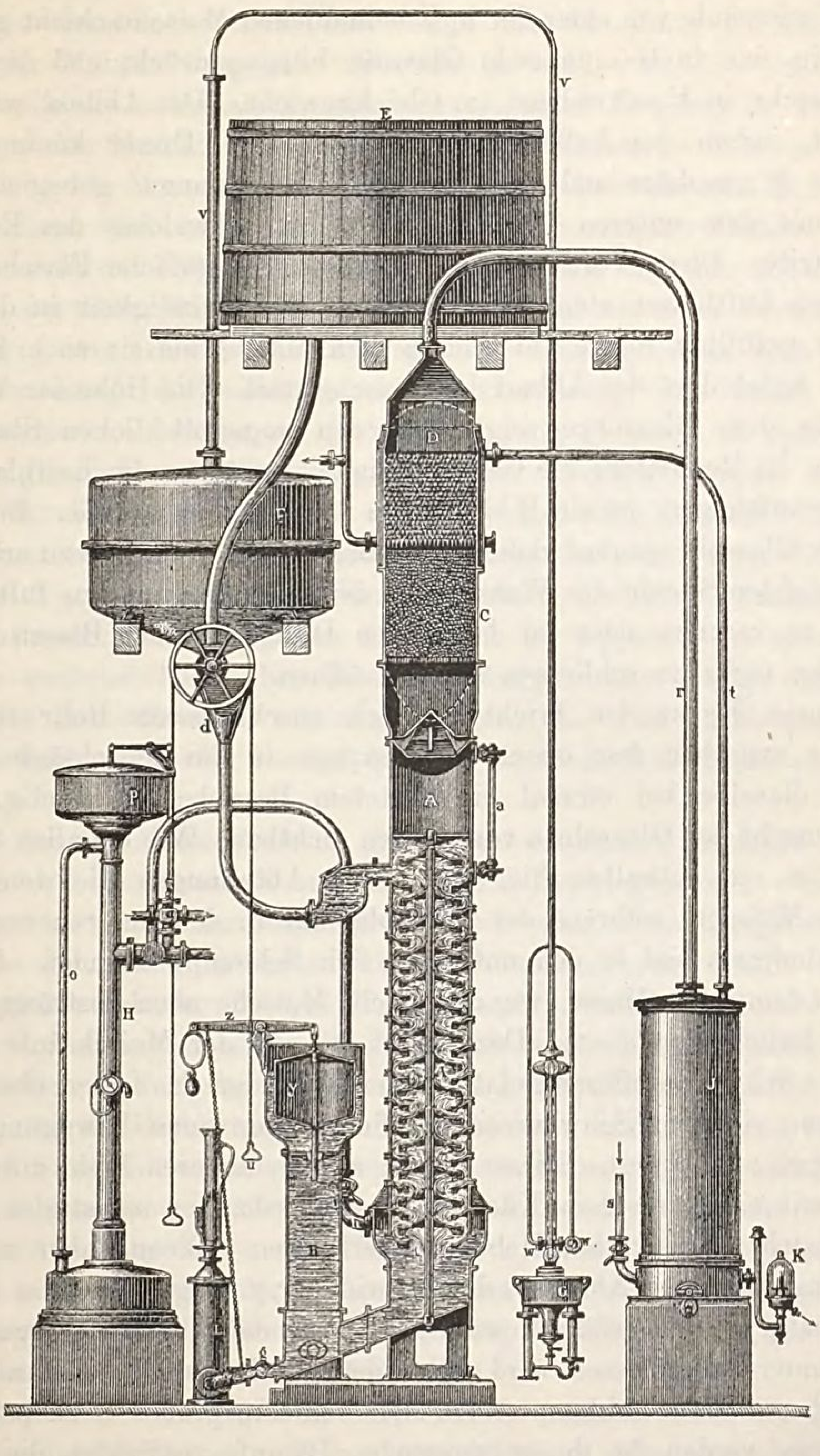
oberen Blase ein Federmanometer anbringen, welches vor dem Einspritzen von Maischteilen zu schützen ist, oder sich des in D dargestellten Wassermanometers bedienen. Es ist D ein allseitig geschlossener kupferner Behälter, welcher durch das Rohr q bis zur oberen Mündung des unten gebogenen Rohres p mit Wasser gefüllt wird. Durch das Rohr n kommuniziert er frei mit dem Raume der oberen Blase; es wird daher derselbe Druck, welcher hier herrscht, sich auch in den Behälter D fortpflanzen und eine diesem Druck entsprechende Wassersäule in das von seinem Boden ausgehende, nach aufwärts gerichtete Glasrohr o treiben. Die Schwankungen dieser Wassersäule zeigen daher jede Veränderung des Druckes an und geben Veranlassung zur Regulierung des Dampfzutrittes durch weiteres Oeffnen oder Schliessen des Dampfventils. (Um jeder Unregelmässigkeit vorzubeugen, hat *Savalle* dann auch eine Vorrichtung konstruiert, die automatisch den Dampfzutritt reguliert.)

Aus den Apparaten von *Champonnois* und *Coffey* ist der am weitesten verbreitete deutsche kontinuierliche Destillier- und Kolonnenapparat hervorgegangen, wie ihn z. B. *Bohm*, *Paulmann* konstruieren.

„Zu den bedeutendsten Erscheinungen auf dem Gebiete des Apparatenbaues gehören die *Ilges*'schen Destillierapparate. Ihrer Konstruktion liegt das Bestreben zu Grunde, die Destillation durch Anbringung zweckmässiger Reguliervorrichtungen für den Zutritt der Maische und des Dampfes, wie für die Entfernung der Schlempe zu einer sehr gleichmässigen und leichten zu gestalten und die Gewinnung eines reineren Spiritus als bisher zu gestatten.“ *(Lintner.)*

Die Konstruktion des *Ilges*'schen Universalmaischdestillierapparates ist aus Fig. 164 *(Muspratt)* zu ersehen. Hier ist E das Maischreservoir, in welches die Maische nach beendeter Gährung durch eine Dampfpumpe geschafft wird. Dieses ist durch ein weites Rohr und den weit gebohrten Zweiwegehahn c mit dem Maischregulator F verbunden. Letzterer besteht aus einem luftdicht verschlossenen, eisernen Gefässe F von solchen Dimensionen, dass es die in einer Stunde abzutreibende Maische aufnehmen kann. Bei der Weite des Verbindungsrohres und des Hahnes c füllt sich der Regulator in etwa 40 Sekunden. An dem höchsten Punkt des Maischregulators ist das Rohr v angesetzt und dieses mündet in seinem unteren, aus einem weiten Glasrohre bestehenden Ende in dem Wasserbehälter G. Wird der Zweiweghahn c mittelst einer daran angebrachten Schnurscheibe durch Anziehen der Griffe u u umgestellt, so kommuniziert seine Bohrung einerseits mit dem Regulator F, andererseits mit dem Trichter d, der zur Zuführung

Fig. 164.



der Maische in die Destillationssäule A bestimmt ist. Ein Ausfluss der Maische kann aber noch nicht stattfinden, da keine Luft in das Gefäss F eindringen kann; es wird vielmehr durch den Druck der Atmosphäre eine Wassersäule von einer der in F befindlichen Maischeschicht gleichen Höhe in das in G mündende Glasrohr hineingedrückt und diese hält die Maische in F schwebend im Gleichgewicht. Der Abfluss wird erst bewirkt, indem der Lufthahn w geöffnet wird. Dieser kommuniziert mit der Atmosphäre und ausserdem durch das lange, gebogene enge Rohr mit dem unteren Teile des Rohres v, in welches das Ende bei w_1 eintritt. Diese Vorrichtung wirkt als *Mariotte*'sche Flasche. Die einzelnen Luftblasen steigen mit gleicher Geschwindigkeit in dem mit Wasser gefüllten Rohre auf und in dem Masse, als sie nach F übertreten, findet dort der Ablauf der Maische statt. Die Höhe der Wassersäule in dem Glasrohre zeigt stets den augenblicklichen Stand der Maische im Regulator; die Geschwindigkeit, mit der die Luftblasen im Wasser aufsteigen, ist ein Bild für den Ausfluss der Maische. Ein Blick auf das Glasrohr genügt daher, die Vorgänge im Apparate zu erkennen. Beim tiefsten Stande des Wassers ist der Regulator neu zu füllen; bei einem zu raschen oder zu langsamen Durchtritte der Blasen ist der Lufthahn mehr zu schliessen oder zu öffnen.

Durch das an den Trichter d sich anschliessende Rohr tritt die Maische zwischen dem obersten Tellerpaar in die Maischsäule A und erfüllt dieselbe bei einmal eingeleitetem Betriebe vollständig; ihren Stand macht das Glasrohr a von aussen sichtbar. Wie bei allen Säulenapparaten, so enthalten hier die oberen Abteilungen die wenig entgeistete Maische, während der Alkoholgehalt in den unteren mehr und mehr abnimmt und in den untersten sich Schlempe befindet. Letztere wird in demselben Masse, wie die frische Maische oben zuströmt, unten kontinuierlich abgelassen. Dazu dient der mit der Maischsäule A verbundene Schlempeabflussregulator B, ein Cylinder, in dessen oberer Erweiterung sich der Schwimmer y befindet, der seine Bewegungen auf den Hebel z überträgt. Dieser ist an seinem anderen Ende durch eine Kette mit einem an dem Kücken des Abflusshahnes befestigten, durch ein Gewicht beschwerten Hebelarm verbunden. Wenn daher in Folge eines ungenügenden Abflusses der Schwimmer y steigt, wird der Hahn g selbstthätig weiter geöffnet, während er bei der Abwärtsbewegung des Schwimmers geschlossen wird. Vor dem Verlassen des Apparates hat die siedend heisse Schlempe noch den Schlempeprober L zu passieren. In diesem werden die ihr entsteigenden Dämpfe verdichtet, die daraus kondensierte Flüssigkeit fliesst durch einen Ständer, in welchem ein

empfindliches Aräometer schwimmt. Bei normaler Arbeit wird dieses beständig auf dem Nullpunkt stehen.

Der Dampf tritt bei h durch ein seitlich gebogenes Rohr in die Schlempe, durchkocht diese und steigt von Abteilung zu Abteilung empor, der Maische entgegen. Der Dampfdruck wird hier durch den nach *Savalle*'schem Prinzip konstruierten Apparat H geregelt. Der Retourdampf der Maschine tritt in das oben geschlossene mittlere Rohr, an welchem ein Manometer den augenblicklich herrschenden Druck erkennen lässt, und treibt das Wasser aus dem unteren Gefässe durch das Rohr o in das Expansionsgefäss p, in welchem sich der Schwimmer befindet, der seine Bewegung durch einen Hebel auf einen Verteilungsschieber in dem Gehäuse q überträgt. In dieses Gehäuse tritt ausser dem Retourdampf der Maschine auch direkter Dampf vom Kessel. Wird der Schwimmer in Folge zu starker Spannung gehoben, so sperrt der Verteilungsschieber zunächst den Zutritt des direkten Dampfes ab. Ist alsdann der Druck noch stärker als dem regulierten Gewichte der den Schwimmer tragenden Wassersäule entspricht, so wird durch die Stellung des Verteilungsschiebers der Ueberfluss des Retourdampfes ins Freie entlassen. Sinkt dagegen der Druck im Apparate, so sperrt der Schieber zunächst den Abfluss des Retourdampfes ab; genügt dann der Druck des Retourdampfes allein nicht mehr, so wird durch den Verteilungsschieber direkter Dampf in dem erforderlichen Masse zu Hilfe gezogen.

Die in der Maischsäule A gebildeten schwachen Dämpfe treten zuerst in den Rectificator C und dann in den Dephlegmator D. Ersterer ist gegen das Innere der Maischsäule durch einen Rost abgegrenzt und der ganze Innenraum desselben ist von Porzellankugeln erfüllt. Ueber diese ergiesst sich der in dem Dephlegmator verdichtete Lutter, jede einzelne derselben mit einer dünnen, stets wechselnden Schicht überziehend. Der so über eine ausserordentlich grosse Fläche verteilte Lutter tritt in innigste Berührung mit dem heisseren aufsteigenden Dampfe und wird dadurch rectificiert, wobei die Substanz der Porzellankugeln Wärme übertragend wirkt. Die beständig an den Kugeln herabrieselnde Flüssigkeit gelangt in die Maischkolonne zurück. Es wird jedoch der Apparat auch mit besonderem Luttersammler konstruiert, wobei dann der Lutterbehälter mit Rectificator und Dephlegmator nicht über, sondern neben die Maischsäule gestellt wird.

Der höchst wirksame Dephlegmator D besteht aus einer grossen Zahl von in horizontalen Reihen über einander gelagerten kupfernen Röhren, die mit ihren offenen Enden in zwei seitlichen Wasserkästen

münden. Das vom Kondensator J kommende Wasser tritt oben in den einen Wasserkasten ein, passiert durch die oberste Reihe der Röhren in den anderen Kasten, wird hier durch eine Querwand gezwungen, seinen Weg durch die zweite Reihe der Röhren zu nehmen u. s. f., bis das Wasser endlich auch die unterste Reihe der Röhren durchströmt hat und von da abgeleitet wird. In Berührung mit den immer kälter werdenden Röhren kondensiert sich ein entsprechender Teil des Lutterdampfes. Um die daraus entstandene Flüssigkeit von den Röhren gleichmässig abzuleiten, ist an jedes Rohr in seiner Längenrichtung an seinem tiefsten Punkte ein zackenförmig ausgeschnittenes Blech angelötet, von dessen Zacken die Flüssigkeit herabtropft, um dann zunächst auf die versetzt darunter befindlichen Röhren zu fallen und schliesslich über die Porzellankugeln des Rectificators gleichmässig verteilt zu werden.

Aus dem Dephlegmator ziehen die Spiritusdämpfe durch das Rohr r in den Kondensator J, aus dessen Verschlussglocke K der Spiritus in einer Stärke von 95 % abläuft. Der Kondensator hat seinen Wasserzufluss bei s, sein warm gewordenes Wasser gelangt durch t in den Dephlegmator.

Aus dem Universalmaischapparat sind dann durch Vereinfachung und Verbesserung noch die *Ilges*'schen ein- und zweiteiligen Automaten hervorgegangen. Der zweiteilige Apparat dient zur Herstellung von hochgrädigem und gereinigtem Spiritus unmittelbar aus der Maische. Es ist zwischen Luttersäule und Dephlegmator ein Fuselölabscheider eingeschaltet, der im Wesentlichen aus zwei vertikalen, unter einander kommunizierenden Kammern besteht. Der aus dem Dephlegmator sich in dem oberen Teile des Abscheiders sammelnde Lutter läuft durch eine Röhre in die äussere Kammer und von dieser aufsteigend in die innere. In der äusseren Kammer verteilt und beruhigt sich der Strom, wodurch das Fuselöl, das in dem Lutter nicht gelöst, sondern nur fein verteilt ist, sich zu grösseren Tropfen vereinigt. Diese steigen in die Höhe und bilden eine auf dem Lutter schwimmende Fuselschicht, welche kontinuierlich abfliesst oder zeitweise abgezogen werden kann, während der entfuselte Lutter in die innere ringförmige Kammer übertritt und von dieser in die Luttersäule gelangt.

Dies über Destillierapparate! Von den Destillierapparaten aus gelangt der Alkohol direkt oder durch einen Alkoholmesser in die Sammelgefässe. Wo ohne Alkoholmesser gearbeitet wird, ist durch Anlage und Aufbewahrung der Sammelgefässe die steueramtliche Betriebskontrolle zu ermöglichen. Dagegen ist zur Erleichterung des Betriebes in Deutschland die Anwendung des *Siemens*'schen Alkohol-

messers gestattet. Die Menge des Spiritus wird darin durch eine rotierende Messtrommel bestimmt, deren drei Kammern sich abwechselnd füllen und leeren und deren Umdrehung auf ein Zeigerwerk übertragen wird. Die Spiritusstärke wird durch ein Alkoholometer ermittelt, das in den zu messenden Spiritus mehr oder weniger tief einsinkt und durch eine sinnreiche Uebertragung die Gradstärke auf ein zweites Zählwerk überträgt. Um das Alkoholometer von Temperaturschwankungen unabhängig zu machen, ist der Schwimmer desselben aus sehr dünnem Blech angefertigt und luftfrei mit Alkohol gefüllt. Er gestattet hiedurch die unbehinderte Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit; dieselbe erleidet dieselben Dichtigkeitsänderungen, wie der zu messende Sprit, so dass die Angaben von der Temperatur unabhängig sind und einer Korrektion nicht bedürfen.

Produkt. Das durch die Destillation erzielte alkoholische Destillat ist verschiedener Art. Bei der Destillation von Wein, Obst, Zuckerrohrmelasse etc. erhalten wir, wie bereits erwähnt, die betreffenden Trinkbranntweine mit 40—50, aber auch 25 bis 70 % Alkohol; dann wird Trinkbranntwein („Kornbranntwein") aus Roggen hergestellt; auch in den „Hefebrennereien" wird neben der Hefe als Nebenprodukt Trinkbranntwein erhalten. In diesen Fällen sind es die den betreffenden Branntweinen eigentümlichen „Fuselöle", die den charakteristischen, beliebten Geschmack der Waare bedingen. In den meisten Brennereien wird aber aus Kartoffeln, Melasse, Mais ein direkt ungeniessbarer, weil unangenehm schmeckende Fuselöle enthaltender „Rohspiritus" von 80—95 % erhalten, der dann, wie nachher zu besprechen, zu „Feinsprit" raffiniert wird.

Die nach der Destillation hinterbleibende entgeistete Maische ist die „Schlempe", die alle nichtflüchtigen Teile der weingaren Maische (Aschenbestandteile, stickstoffhaltige und stickstofffreie organische Stoffe, Fette) enthält. Dass die Melasseschlempe auf Schlempekohle verarbeitet wird, haben wir gesehen; die anderen Schlempen, besonders Kartoffel- und Getreideschlempe bilden ein wertvolles Futtermittel (vgl. pag. 802). Die Zusammensetzung desselben ist nach *Dietrich* und *König*:

	Wasser	Mineral-stoffe	stickstoffh. Stoffe	Rohfaser	stickstofffr. Extraktst.	Fett
Kartoffelschlempe						
Minimum	91,2	0,5	0,9	0,5	2,3	Spur
Maximum	97,3	2,0	1,6	1,0	3,8	0,3
Mittel	94,3	0,7	1,2	0,7	3,1	0,1
Roggenschlempe	92,20	0,41	1,69	0,66	4,56	0,45
Maisschlempe	91,32	0,46	1,98	0,83	4,48	0,93.

In neuerer Zeit sucht man die wertvollen Bestandteile der Schlempe auch als Trockenfutter zu gewinnen.

Raffination. Der Spiritus der Brennereien ist, wie gesagt, kein reines Gemisch von Alkohol und Wasser, sondern enthält mehr oder weniger verunreinigende Bestandteile. Dieser „Rohspiritus" wird deshalb durch „Raffination" gereinigt, was in Deutschland meist in besonderen Betrieben, den „Spritfabriken" geschieht. Die Verunreinigungen werden meist kurzweg als „Fuselöl" bezeichnet. Fuselöl ist nun streng genommen Amylalkohol, und dieser bildet auch einen Teil dieser Verunreinigungen, im Kartoffelbranntwein sogar den überwiegenden Teil; es sind aber noch eine ganze Reihe anderer Verbindungen nachgewiesen, die zum Teil niedriger, zum Teil höher sieden, als der bei 78° siedende Aethylalkohol. Diese sind: Acetaldehyd (Sdp. 21° C.), Propylalkohol (97°), Isopropylakohol (85°), Butylalkohol (115°), Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol 109°), sekundärer Amylalkohol (120°), Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol 132°), Essigsäureäthyläther (74°), Buttersäureäthyläther (112°), Acetal (104°), Furfurol (161°), ferner Aminbasen.

Bezüglich der Möglichkeit der Trennung dieser Körper vom Aethylalkohol, betont nun *Märcker* mit Recht: „Wenn man zwei mischbare Verbindungen von verschiedenen Siedepunkten in ein Destillationsgefäss bringt und dieses Gemisch zum Sieden erhitzt, so vollzieht sich die Destillation nicht etwa so, dass zuerst die ganze Menge des niedriger siedenden Körpers überdestilliert, sondern in der Weise, dass zuerst eine ganz kleine Menge des reinen niedriger siedenden Körpers überdestilliert, sodann ein Gemisch desselben mit einer geringen Beimengung des höher siedenden, welcher letztere immer mehr in dem Destillat anwachsen wird, bis die letzten Portionen aus einer verhältnismässig kleinen Menge des reinen höher siedenden Körpers bestehen. Man sieht also, dass es auf dem Wege einer einmaligen Destillation nicht möglich ist, zwei Körper, auch wenn dieselben einen verschiedenen Siedepunkt besitzen, von einander zu trennen, vielmehr wird sich stets dem niedriger siedenden eine gewisse Menge des höher siedenden (und umgekehrt) beimischen, und es wird einer oft wiederholten Destillation bedürfen, ehe man auf eine einigermassen quantitative Trennung zweier Körper durch Rectification rechnen darf. Beiläufig bemerkt, erfolgt diese oft wiederholte Destillation in der Praxis durch die Verdichtung der Dämpfe in den Kolonnen und Kondensatoren der Rectificirvorrichtungen."

Bei der Rectification des Rohspiritus erhält man folgende 4 Produkte:

1. Den Vorlauf, ein niedriger als Aethylalkohol siedendes Gemisch von Aldehyd und Alkohol, den sog. „Aether“;

2. den rectificierten Feinsprit;

3. den Nachlauf, wenig Aethylalkohol mit viel höher siedenden Teilen, namentlich Amylalkohol;

4. das Fuselöl, mit dem grössten Teile des Wassers in der Blase zurückbleibend.

Der „Feinsprit“ wird auch in verschiedener Qualität erhalten werden; die erst übergehenden Anteile werden noch mit Aldehyd, die letzten mit höheren Alkoholen verunreinigt sein, die mittleren Anteile aber das reinste und feinste Produkt darstellen. Es wird so zuerst ein Sekundasprit, dann Primasprit, schliesslich wieder Sekundasprit erhalten.

„Je mehr der Spritfabrikant von den mittleren Produkten zu gewinnen versteht, um so grösser ist seine Kunst oder die Vollkommenheit seines Destillierapparates, und je weniger andererseits ein Rohspiritus von den verunreinigenden Bestandteilen enthält, um so höher wird sein Wert sein.“

„Es ist ein durchaus gerechtfertigtes Bestreben, einen Rohspiritus herzustellen, dessen Raffinationswert möglichst hoch ist. Die nächste Zeit wird dasselbe aller Wahrscheinlichkeit nach noch dringlicher zum Ausdruck bringen, als dies bisher der Fall gewesen ist, denn man hat jetzt in den Methoden von *Traube* und *Röse* die Mittel, um die Menge der Verunreinigungen des Rohspiritus zu bestimmen, und es kann nicht ausbleiben, dass sich Beziehungen zwischen den nach obengenannten Methoden bestimmten Verunreinigungen und dem Raffinationswert ergeben, welche eine einigermassen sichere Grundlage für die Wertschätzung des Rohspiritus nach seinem Raffinationswert abgeben können. Die Spiritusraffinadeure werden gewiss gut thun, Material zur Förderung dieser Frage zu sammeln, welches für ihren Betrieb von grossem Nutzen werden kann.“ *(Märcker.)*

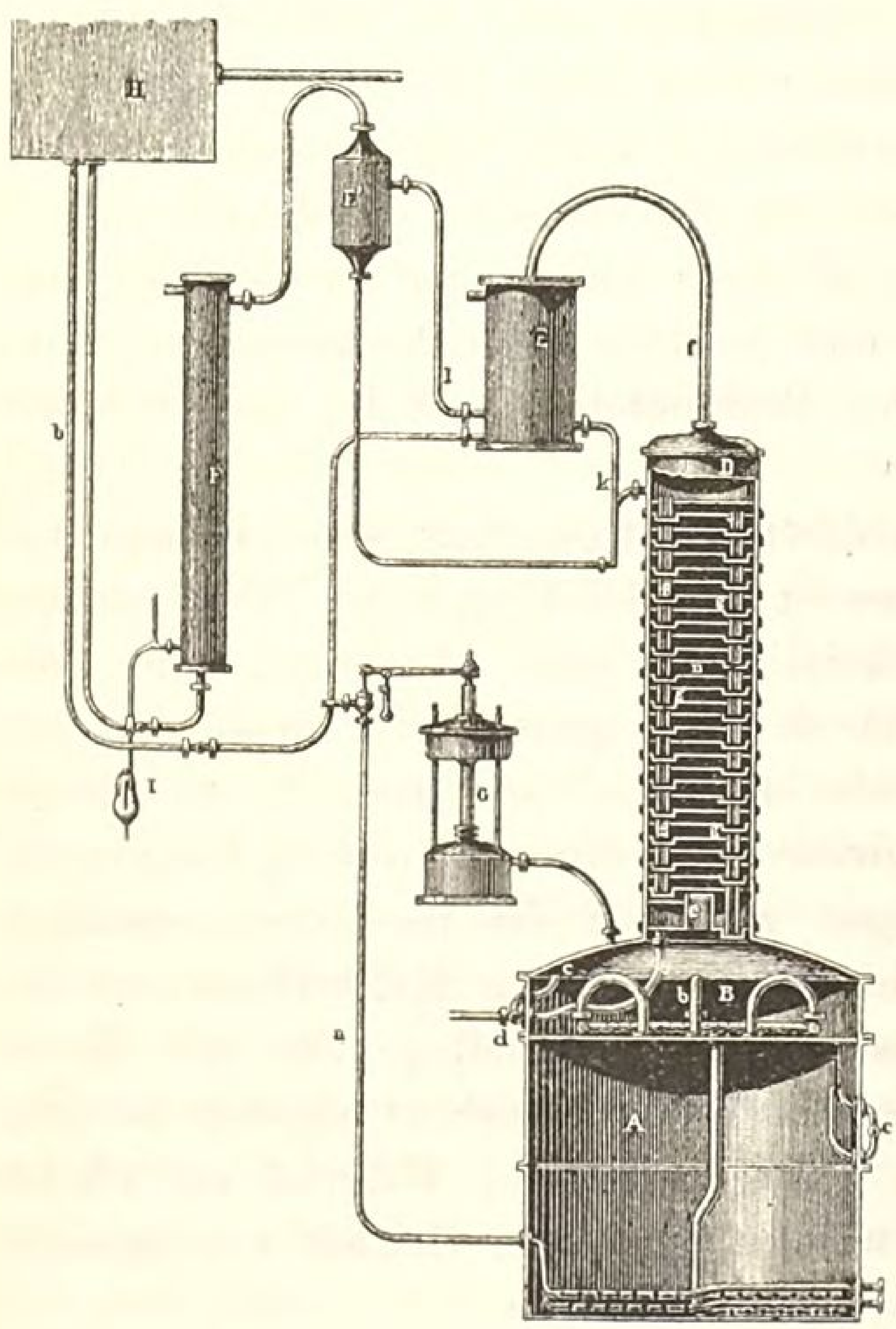
Von Einfluss auf die Menge und Art der Nebenprodukte der Gährung ist zunächst die Natur (Rasse) und der Gesundheitszustand der Hefe, dann die An- oder Abwesenheit von Bakterien. Bezüglich des Aldehydes scheint festzustehen, dass er in der Maische noch nicht enthalten ist, sondern sich erst während der Destillation durch Oxydation von Alkohol bildet. Ferner soll hoher und unregelmässiger Druck, ein zu langes Verweilen der Dämpfe in den Rectifications- und Dephlegmationsvorrichtungen bei einem an und für sich schon ziemlich reinen Spiritus Verunreinigung erzeugen.

Was die Menge dieser „Fuselöle“ betrifft, so sei erwähnt, dass

der Rohspiritus in der Regel nicht über 0,4 % derselben enthält; bei Wein- und Kornbranntweinen beträgt die Menge zuweilen bis 0,6 %. Da bei 0,5 % die Schädlichkeit der Fuselöle der Wirkung des Aethylalkohols gegenüber zurücktritt, hat man in Deutschland von Einführung eines Reinigungszwanges abgesehen.

Rectificationsapparate. Die Rectificationsapparate sind im Allgemeinen den früher besprochenen Destillationsapparaten ähnlich konstruiert, handelt es sich doch nur um eine wiederholte Destillation, freilich mit dem Unterschiede, dass hier auch die Trennung der leichter und schwerer siedenden Beimengungen vom Aethylalkohol erzielt werden soll. Früher bei Anwendung einfacher Apparate erreichte man dies durch möglichst langsames Destillieren, jetzt verwendet man die eigentlichen Rectificationsapparate für fraktionierte Destillation, die „Feinspritapparate“, deren einer, der viel gebrauchte *Savalle*'sche in Fig. 165 (*Muspratt*) abgebildet ist.

Fig. 165.



A ist die Blase von 3,7 m Durchmesser und 3,25 m Höhe. Auf dem Boden derselben liegt ein vielfach gewundenes Spiralrohr, in welchem Dampf von 3 Atm. Spannung zirkuliert; das Spiralrohr steht durch das Rohr a mit dem Dampfkessel in Verbindung. Unmittelbar über der Blase ist der Behälter B angebracht, in welchem der in der Kolonne D kondensierte Lutter sich sammelt und dadurch rectificiert wird, dass die aus der Blase A kommenden Dämpfe durch die Zweigrohre b in ein auf dem Boden des Lutterkastens liegendes, durchlöchertes Rohr treten und aus diesem durch die aus der Rectificationskolonne zurückfliessende Flüssigkeit strömen. Diesem Dampfrohre kann ausserdem direkter Dampf dadurch zugeführt

werden, dass man die Verbindung zwischen ihm und dem Spiralrohre in der Blase herstellt, zu welchem Behufe beide Rohre untereinander durch ein Hahnrohr verbunden sind.

Aus dem Lutterkasten treten die Dämpfe in die Rectificationskolonne D. Sie besteht aus 30 einzelnen Abteilungen, von denen jede mit einem in einer Kapsel g endenden Abflussrohre f versehen ist. Die Abflussrohre erheben sich soweit über den Boden jeder Abteilung, dass immer nur eine dünne Schicht von Flüssigkeit auf demselben befindlich ist. Die Dämpfe, aus dem Lutterkasten kommend, werden durch den weiten Rohrstutzen e in die unterste Abteilung der Kolonne geführt und verteilen sich dann durch die fein durchlöcherten Böden jeder Abteilung. Sobald die Destillation einmal begonnen hat, bedecken sich die Böden mit kondensierter Flüssigkeit, die durch den nachströmenden Dampf beständiger Rectification unterworfen wird. Die in der Kolonne verdichtete Flüssigkeit fliesst durch den Zweigweghahn d während der Destillation durch das Rohr c in den Lutterkasten; nach beendigter Destillation kann man bei der entgegengesetzten Stellung des Zweiweghahnes d die Flüssigkeit aus der Kolonne nach aussen ablassen. Die im Lutterkasten befindliche Flüssigkeit kann durch das Hahnrohr c' in die Blase entleert werden.

Von dem oberen Teil der Kolonne nehmen die Dämpfe durch das Rohr f ihren Weg in den Röhrendephlegmator, welcher in seiner Konstruktion dem in Fig. 163 dargestellten gleichkommt. Die hier abgeschiedene Flüssigkeit fliesst durch das Rohr k in die oberste Abteilung der Kolonne, um von Neuem rectificiert zu werden. Die Dämpfe gehen aus dem unteren Teile des Dephlegmators zunächst in die kleine Vorlage E', um hier eine geringe Menge aus dem Dephlegmator mitgerissenen Lutter abzuscheiden, der vom Boden der Vorlage in das Rohr k geleitet wird. Die Dämpfe werden endlich in F vollständig verdichtet.

Das Kühlwasser wird aus dem Reservoir H durch das Rohr i zu dem Kondensator F, durch das Rohr b zum Dephlegmator E geleitet.

Bei der Verwendung des Apparates ist auch hier, wie bei dem früher besprochenen *Savalle*'schen Apparate, darauf zu achten, dass die Dampfspannung im Apparate fortwährend die gleiche bleibt; zur automatischen Ausgleichung von Druckschwankungen ist ein Dampfdruckregulator G eingeschaltet.

Reinigungsmittel. Ehe der Rohspiritus zur Rectification gelangt, wird er meist zur Entfernung von Fuselölen über H o l z k o h l e filtriert. Die Holzkohle besitzt, in frisch ausgeglühtem Zustande, die Fähigkeit, die Fuselöle zum Teil durch Oberflächenanziehung (physikalisch) fest-

zuhalten, zum Teil in Folge ihres Sauerstoffabsorptionsvermögens dieselben durch Oxydation (chemisch) zu verändern. (Nebenbei entsteht in Folge der Oxydation von Aethylalkohol übrigens auch Aldehyd und Essigsäure). Damit diese Wirkung eintrete, ist der Rohspiritus auf ca. 50 % zu verdünnen, da starker Alkohol nur sehr unvollständig entfuselt wird.

Früher setzte man die Holzkohle in Pulverform dem Spiritus zu; jetzt filtriert man (analog der Filtration über Tierkohle bei der Zuckerraffination, vgl. pag. 720) über etwa wallnussgrosse Stücke Holzkohle in aufrecht stehenden Filtern, deren mehrere zu einer Batterie vereinigt sind. Der zu reinigende Spiritus passiert zunächst ein mit länger gebrauchter Kohle gefülltes, sodann ein neueres und schliesslich ein ganz frisch beschicktes Filter. Ist eines der Filter unwirksam geworden, so wird es ausgeschaltet und frisch gefüllt. Die Kohle wird durch Ausglühen oder auch durch Behandeln mit überhitztem Dampf von 5—600° C. regeneriert.

Während man früher annahm, dass der von der Holzkohle absorbierte Sauerstoff günstig wirke, ist man jetzt, seit man auf die Aldehydbildung aufmerksamer geworden, mehr geneigt, schädliche Wirkung anzunehmen. In der *Eisenmann*'schen Spritfabrik in Berlin wird deshalb die Holzkohle durch Ausdämpfen bei 1½—2 Atm. von Luft befreit und der Spiritus dann bei Gegenwart von Kohlensäure ohne Luftzutritt filtriert.

Die Anwendung von Elektrizität, ozonisierter Luft und sonstigen chemischen Mitteln: Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd etc. scheint sich nicht zu bewähren. Bei den Oxydationen, die in Folge der Anwendung der meisten eintreten, entstehen Säuren aus den Alkoholen und dann Ester, die den Geruch zwar verdecken, aber den Alkohol nur noch mehr verunreinigen. Das Reinigungsverfahren von *Bang* und *Rufin* beabsichtigt, durch Petroleum den Rohspiritus zu reinigen. Sie machen den auf 30 % verdünnten Spiritus zur Zerstörung der Aldehyde alkalisch und lassen durch denselben in feinen Strahlen Petroleum aufsteigen, das die Fuselöle aufnehmen soll. Das Verfahren ist wohl wieder aufgegeben worden. *Traube* will die Fuselöle durch wiederholten Zusatz von Potaschelösung als Oelschicht abscheiden. Wenn auch eine vollständige Entfuselung nicht eintritt, sondern nur 35 bis 40 % der in dem Rohsprit enthaltenen Fuselöle entfernt werden, ist das Verfahren nach *Märcker* doch nicht zu verwerfen, „denn alle Urteile über dasselbe stimmen dahin überein, dass nach der Ausführung

der Schichtenbildung, als vorbereitender Operation, durch eine einfache Rectificierkolonne ein vollständig aldehyd- und fuselfreier Spiritus gewonnen werden kann und zwar ohne wesentliche Verluste." Es sollen nach dem *Traube*'schen Verfahren 97—98 % des Rohspiritus an Feinsprit gewonnen werden, während bei Filtration über Knochenkohle und Rectification nur 85—90 % erzielt werden.

Litteratur: *Märcker*, Handb. d. Spiritusfabrikation. — *Stammer*, Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige (*Bolley-Birnbaum*, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe). — *Ulbricht* und *Wagner*, Spiritusfabrikation. — *Durst*, Presshefefabrikation. — *Lintner*, Handb. d. landw. Gewerbe.

ESSIG AUS ALKOHOL.

Allgemeines. Während die Essigsäure selbst, wie später gezeigt werden soll, hauptsächlich durch trockne Destillation des Holzes gewonnen wird, stellt man den Essig, diese für die Haushaltung unentbehrliche, als Weinessig schon seit den ältesten Zeiten bekannte mehr oder minder unreine verdünnte Essigsäure, durch Oxydation alkoholischer Flüssigkeiten dar. Es entsteht hiebei die Essigsäure durch die früher bereits erwähnte Essiggährung, bei der durch die Thätigkeit des Essigpilzes (Mycoderma oder Bacterium aceti, vgl. pag. 749) unter Uebertragung des Sauerstoffs der Luft nach

$$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O$$

Alkohol zu Essigsäure oxydiert wird.

Dieser Pilz ist das praktisch einzig brauchbare Oxydationsmittel; chemische Mittel, wie Kaliumchromat oder Braunstein und Schwefelsäure haben sich nicht bewährt, auch nicht Platinmohr. Letzterer oxydiert zwar, da er auf seiner Oberfläche Sauerstoff kondensiert und ozonisiert, Alkoholdämpfe, allein es entsteht, wie immer bei Oxydation des Alkohols auf chemischem Wege, viel zu viel Aldehyd.

Obgleich nun die Kenntnis des Essigs bis ins graueste Altertum zurückreicht und obwohl den Alchemisten durch *Basilius Valentinus* eine zwar unreine, aber konzentrierte Essigsäure unter dem Namen „Kupferspiritus", durch Destillation des Grünspans bereitet, bekannt war, ist die Frage, wie die Essigsäure aus dem Alkohol entstehe, erst in den 60er Jahren von *Pasteur* beantwortet worden. Er zeigte, dass hier die Gegenwart des Mycoderma aceti unbedingt erforderlich ist. Ausserdem müssen folgende vier Bedingungen erfüllt sein. Die erste derselben ist eine gewisse Konzentration, ein ge-

wisser Alkoholgehalt, der nicht überschritten werden darf. Die Erfahrung hat längst gelehrt, dass schwache, alkoholarme Weine sich weit leichter säuern, als gehaltvolle; sie hat ferner gelehrt, dass alkoholische Flüssigkeiten von z. B. 20 % Gehalt oder noch mehr gar nicht in Essig übergehen. Als Maximum des Alkoholgehaltes sind 12 Vol. % zu bezeichnen. Eine zweite Bedingung ist reichlicher Luftzutritt; die Säuerung erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit, die zu säuernde Flüssigkeit muss in dünner Schicht mit grosser Oberfläche der Luft dargeboten werden. Dritte Bedingung zu einigermassen rascher Essigbildung ist geeignete Temperatur, zwischen 20 und 35° C. Zwar entsteht Essig auch noch bei 12°, ebenso bei 40°; aber im ersten Falle ist die Säuerung sehr verlangsamt, im zweiten dagegen verläuft sie zu rasch, unter Alkoholverlust. Als vierte Bedingung wäre dann noch die Gegenwart geeigneter Nährstoffe für den Pilz zu betonen; dieser, sowie der Hauptbedingung, dass überhaupt Mycoderma vorhanden sein müsse, wird in der Praxis dadurch genügt, dass man der zu säuernden alkoholischen Flüssigkeit fertigen Essig zusetzt. Dieser enthält Keime des Essigpilzes und Nährstoffe, die ja, wenn sie nicht in der zu säuernden Flüssigkeit vorhanden sind, zugeführt werden müssen, wenn der Pilz sich kräftig entwickeln soll. (Es kann auch aus der Luft der Essigpilz in die Flüssigkeit gelangen, doch bliebe dies vom Zufalle abhängig.)

Als Rohstoffe für die Essigbereitung finden Verwendung Wein und Weinabfälle, Obstwein, saures Bier etc., ferner Alkohol. Unter Umständen stellt man auch Essig direkt aus Getreide (Malz) her, z. B. in England (in Folge der hohen Spiritussteuer); dann lässt man teilweise vergohrene Würze zur Säuerung stehen („Getreide"- oder „Malzessig"). Auch aus Rübensaft stellt man Essig her. Die verschiedenen Essigsorten sollen am Schlusse besprochen werden; wir gehen hier zunächst zur Erörterung der Fabrikationsmethoden über, bei denen wir die ältere Methode und die neuere Schnellessigfabrikation zu unterscheiden haben.

Aeltere Methode. Nach der älteren, auch bei uns in Weingegenden üblichen Methode, dem sog. Orleansverfahren, wird besonders in der Gegend von Orleans, dann auch sonst in Frankreich Weinessig bereitet. Die Essigbildung geht in Fässern von 2—400 l Inhalt vor sich, die auf Holzunterlagen im sog. Essigfelde im Freien lagern. Am obern Teile der Vorderseite befinden sich zwei Löcher, ein grösseres zum Einfüllen des zu säuernden Weins, ein kleineres zur Zirkulation der Luft beim Füllen und Leeren. (Im Essigfelde kann,

da die Essigbildung unter 15° äusserst langsam verläuft, nur zur wärmeren Jahreszeit gearbeitet werden, deshalb hat man vielfach auch geschlossene Gährräume eingerichtet, die wegen der für die Säuerung unbedingt erforderlichen Zufuhr frischer Luft gut ventiliert, auch zur Heizung bei niederer Temperatur eingerichtet sind.)

Man füllt zunächst die Fässer zu einem Drittel mit siedendem, sehr starkem Essig, fügt dann 10 l Wein hinzu und überlässt die Mischung sich selbst. Es beginnt die Säuerung, die an der Oberfläche erfolgt und dadurch beschleunigt wird, dass die spezifisch schwerere Essigsäure zu Boden sinkt, der leichtere Alkohol dagegen nach oben steigt; nach acht Tagen ist der Wein in Essig umgewandelt. Man fügt nun wieder Wein zu, lässt diesen sich säuern u. s. f., bis die Fässer über die Hälfte gefüllt sind. Nun zieht man einen Teil des Essigs ab, füllt Wein nach, zieht wieder ab und kann dies nun lange ununterbrochen wiederholen. Von Zeit zu Zeit — alle sechs bis acht Jahre — müssen die Fässer gründlich gereinigt werden. Störungen des Betriebes können eintreten durch „Erkältung“, bei der in Folge zu lebhaften Luftwechsels die Säuerung nachlässt, und durch „Essigälchen“, mikroskopische wurmartige zu den Nematoden gehörige Tierchen (Anguillula aceti), die dem Essigpilze den Sauerstoff wegnehmen; auch fremde Spaltpilze können schädlich wirken.

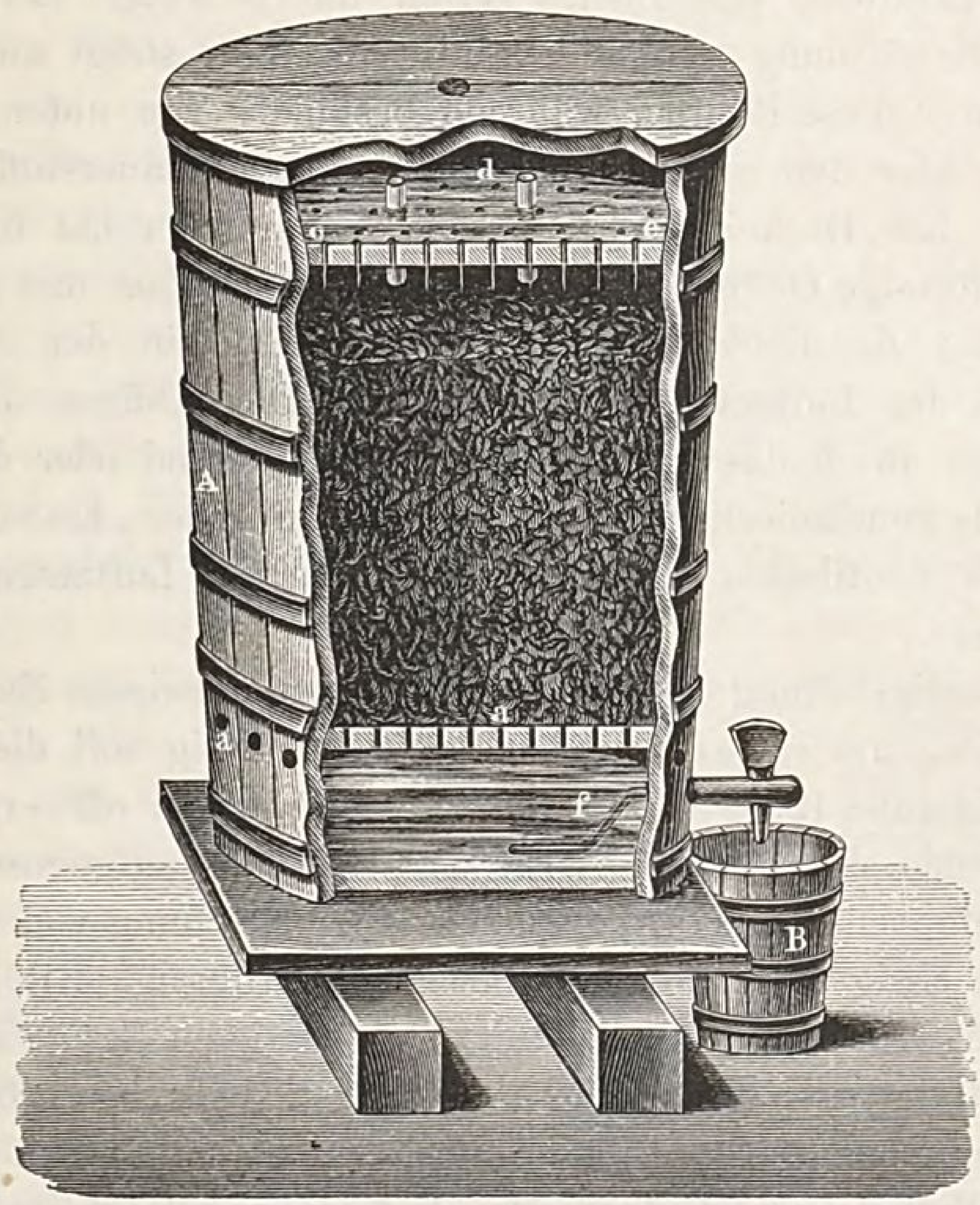
Pasteur hat dies Verfahren etwas modifiziert. Er sät den Essigpilz in eine Nährlösung aus, die 2 % Alkohol, 1 % Essigsäure, dann Kaliumphosphat etc. enthält. Es bildet sich so die „Essigmutter“ als Pilzrasen aus; gleichzeitig säuert sich der Alkohol. Ist die Entwickelung kräftig im Gange, so setzt man jeden Tag Alkohol oder Wein zu. Sobald die Wirkung nachlässt, wartet man die völlige Säuerung ab, zieht den Essig und sammelt die Essigmutter, die gewaschen und neuerdings benutzt wird.

Schnellessigfabrikation. Schon im Jahre 1732 hat *Boerhave* eine verbesserte Methode zur Weinessiggewinnung angegeben, die auf Vergrösserung der Oberfläche des zu säuernden Essiggutes durch Traubenkämme beruhte. Die neuere Essigfabrikation wurde im Jahre 1823 von *Schützenbach* eingeführt; sie behielt das *Boerhave*'sche Prinzip bei, unterscheidet sich jedoch von jener Methode dadurch, dass ein Stillstand im Betriebe nicht eintritt und als Flüssigkeitsverteiler Buchenholzspähne verwendet werden. Die Säuerung des „Essiggutes“, der weiter zu säuernden Mischung von Essig und Alkohol, geht im sog. „Essigbilder“ vor sich.

Der Essigbilder (Fig. 166; *Muspratt*) besteht aus einem grossen

Bottich von Eichenholz, 2—3 m hoch, unten 110, oben 125 cm weit; er steht etwa 45 cm über dem Boden der Essigstube auf einer passenden Unterlage. 45 cm vom Boden befindet sich ein Siebboden a; 5 cm unter diesem sind acht bis zehn Löcher in gleichen Entfernungen durch die Fasswandung gebohrt. 30 cm unter dem Deckel des Bottichs befindet sich ein zweiter Siebboden e mit ein paar Hundert Löchern, der

Fig. 166.



die Verteilung des Essiggutes über die darunter befindlichen Spähne vermitteln soll; die Löcher sind häufig lose mit Bindfaden geschlossen, an denen dann das Essiggut gleichmässig hinabrinnt. Gleichmässiger Abfluss kann übrigens nur bei genau horizontaler Lage des Siebbodens stattfinden; deshalb lässt man vielfach den oberen Siebboden weg und ersetzt ihn durch andere Verteilungsvorrichtungen, z. B. durch Schaukeltröge, *Segner*'sche Drehkreuze.

Der Raum zwischen den beiden Böden ist mit Buchenholzspähnen gefüllt. (Diese werden mit Stosshobeln von Holzklötzen so abgehobelt, dass sie sich zu Spiralen aufrollen, dann mit Wasser ausgelaugt und getrocknet. Auch Holzkohlen werden zuweilen statt der Spähne ver-

wendet). In den oberen Schichten der Spähne ist ein langes, gebogenes Thermometer angebracht, dessen Kugel sich in dem Mittelpunkte des Essigbilders befindet, während die vertikal stehende Skala ausserhalb des Bilders liegt; durch das Thermometer wird die Arbeit des Bilders kontrolliert. In dem Deckel e sind ausser den vielen kleineren noch sechs 3 cm weite Löcher gebohrt, in die 20 cm lange, gläserne Röhren eingesetzt sind; diese dienen als Schornsteine, um die verbrauchte Luft aus dem Apparate zu entfernen. Durch die in Folge der Oxydation eintretende Erwärmung wird die Luft ausgedehnt, steigt aufwärts und entweicht durch diese Röhren, während beständig von unten (durch die Oeffnungen unter dem anderen Siebboden) frische, sauerstoffreiche Luft nachströmt. Ein Deckel c schliesst den Apparat; er hat in der Mitte eine trichterförmige Oeffnung, die beliebig weit geöffnet und geschlossen werden kann; sie dient dazu, die Flüssigkeiten in den Apparat zu bringen und den Luftzutritt zu regulieren. Der Abfluss des fertigen Essigs erfolgt durch das Hahnrohr f intermittierend oder durch einen Schwanenhals kontinuierlich. Die Fässer stehen in der „Essigstube", in der durch Ventilation die Temperatur und der Luftzutritt reguliert werden kann.

Nach Fertigstellung des Apparates lässt man heissen Essig auf die Spähne laufen, um sie einzusäuern. Der Essig soll die Temperatur der Essigstube (25—30° C.) haben und wird so oft erneuert, bis der abfliessende die gleiche Stärke hat wie der aufgegossene. Nun folgt das Aufgeben des „Essiggutes", der Mischung von verdünntem Alkohol mit Essig (oft auch mit Bier als Nährflüssigkeit); gewöhnlich ist dasselbe 6—10 %iger Alkohol mit 20 % fertigem Essig. Aufgegeben wird bei mittelgrossen Essigbildern mit 25—28° C.; bei grösseren sind 20—25° hinreichend. Ein Bilder mittlerer Grösse kann in 24 St. 3 l absoluten Alkohols verarbeiten. Das Aufgiessen erfolgt in bestimmten Mengen und bestimmten Intervallen, so dass unten ein nur noch einige Zehntel Prozent ablaufender Essig abfliesst. Es ist in der Regel mehrmaliges Aufgiessen erforderlich, und ist dann die Regel, dass mehrere Bilder zusammengehören und dass der von 1 ablaufende halbfertige Essig auf 2 und von 2 auf 3 wandert, d. h. jeder Bilder immer mit etwa gleich stark gesäuertem Gut beschickt wird. Luftzutritt und damit zugleich Regulierung der im Innern der Bilder in Folge Oxydation des Alkohols sich steigernden Temperatur ist selbstverständlich von grösster Wichtigkeit: ist die Temperatur zu niedrig, so geht durch Erkältung die Essigbildung zurück, ist sie zu hoch, so findet zwar starke Säuerung statt, aber es geht viel Alkohol und Essig durch Verdunstung

verloren. Die Luft zieht aufwärts, im Gegenstrome an dem herabrinnenden Essiggut vorüber; man hat versucht, die Luft von oben eintreten und mit dem Gut fallen zu lassen, um die Alkoholverluste zu verringern, doch haben sich diese Einrichtungen bei uns nicht eingeführt und man arbeitet wohl überall nach der alten Methode. Der Verlust an Alkohol beträgt hiebei im Mittel etwa 20 %, bei höherer Temperatur kann der Verlust aber viel bedeutender werden. (Die theoretische Ausbeute beträgt 130,4 kg Essigsäure auf 100 kg abs. Alkohol.)

Die Schnellessigfabrikation eignet sich besonders für Spritessig, doch kann sie auch für Malzwürzen etc. verwendet werden. Bringt man aber trübe und schleimige Flüssigkeiten in die Bilder, so setzen sich ihre Bodensätze an den Spähnen fest, ferner bilden sich hier massenhaft Mycodermahäute (Kahmhäute) und Essigmutter, es werden die Zwischenräume verstopft und die Oxydation des Alkohols wird verhindert.

Hinderlich sind unter Umständen für den Betrieb die bereits erwähnten Essigälchen, sodann die gerne die Essigstube aufsuchenden Essigfliegen (Drosophila funebris), gegen die durch Dunkelhalten der Stube angekämpft werden kann. Auch durch plötzlichen Wechsel im Säuregehalt wird die Wirkung des Essigpilzes beeinträchtigt.

Statt der *Schützenbach*'schen Essigbilder verwendet man (in Frankreich z. B.) auch drehbare Essigbilder nach *Michaelis*. Diese sind zur Hälfte mit Spähnen beschickt und werden öfter gedreht; es kommt so das Essiggut abwechselnd mit der Luft und den Spähnen in Berührung. Einen wesentlich veränderten Essigbilder hat dann *Singer* konstruiert: er besteht aus mehreren flachen hölzernen Gefässen, die durch eine grössere Anzahl hölzerner Röhren so verbunden sind, dass die Essigmischung tropfenweise aus einem Gefässe ins andere rinnt und dabei die Röhren passiert. Die Röhren sind im Innern mit horizontal laufenden Rinnen versehen, um die Oberfläche der durchlaufenden Flüssigkeit zu vergrössern; ausserdem trägt jede Röhre in der Mitte zwei der Länge nach verlaufende Spalten, durch welche die Luft freien Zutritt hat.

Produkt und Verwendung. Der nach der Schnellessigmethode hergestellte Spritessig hat gewöhnlich einen Gehalt von 4—6 % Essigsäure. Will man stärkeren Essig erzielen, „doppelten“ oder „dreifachen“ bis zu 12 % Essigsäure, so vermischt man den einfachen Essig mit Alkohol und lässt ihn nochmals durch den Bilder gehen. Direkt aus Alkohol lässt sich so starker Essig nicht erzielen, weil Alkohol von 10—12 % schon den Essigpilz schwächt oder tötet; auch Essigsäure von 14 % tötet den Pilz. — Der stärkste Essig wird

auch als Essigsprit bezeichnet. Ueber Essigessenz vgl. Holzessig! — Ausser der Säure und dem Wasser enthält der Spritessig häufig noch etwas Alkohol, ferner unter Umständen auch etwas Aldehyd.

Weinessig hat ca. 6—10 % Essigsäure und enthält natürlich noch Weinstein und sonstige Extraktstoffe des Weines, sowie Bouquetstoffe, die ihm gerade seinen Wert erteilen. Obstessige enthalten noch freie Aepfelsäure, Bieressige meistens Dextrin. Der Gehalt an Säure wird durch Titration ermittelt.

Spritessig, ebenso Holzessig (s. sp.) werden häufig aromatisiert. Auch Färben findet statt, um die Farbe roten Weinessigs nachzuahmen. Zuweilen werden die Essige mit Salz- oder Schwefelsäure verfälscht.

Der meiste Spritessig, auch die übrigen Essige werden zu Speisezwecken verwendet. Doch verwendet man Spritessig auch sonst, z. B. zur Herstellung von Bleiweiss, Grünspan etc. Essigsäure wird meist aus Holzessig erzeugt; doch lässt sie sich selbstverständlich nach den gleichen Methoden aus Spritessig gewinnen.

Litteratur: *Bronner*, Lehrb. d. Essigfabrikation (*Bolley-Birnbaum*, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe). — *Bersch*, Die Essigfabrikation. — *Pasteur-Borgmann*, Der Essig, seine Fabrikation und seine Krankheiten.

BÄCKEREI.

Geschichtliches. Nachdem man ursprünglich die Getreidekörner wohl roh verzehrt, zerstiess man sie später in hölzernen Mörsern mit Holzkeulen und bereitete aus diesem Pulver einen Brei (polenta). Zur Erleichterung des Zermalmens wurden die Körner in der Regel vorher in heisser Asche oder zwischen warmen Steinen geröstet und liessen sich dann leicht enthülsen. Die enthülste Masse wurde weiter zerstossen und mit Wasser in Brei verwandelt. Von diesem Brei gelangte man zum steiferen Teig, der zu besserer Aufbewahrung gebacken wurde. Die erste Form des Brotes war sonach die eines ungesäuerten, ungegohrenen Fladens (μᾶζα, puls). Bei den Griechen und Römern war nebenbei auch gesäuertes Brot bekannt, ebenso bei den Israeliten. Zur Erregung der Gährung benutzten die Römer ein an der Sonne getrocknetes Gemisch von Kleie und gährendem Most, das sich das ganze Jahr über aufbewahren liess. Zu *Plinius* Zeiten bewahrte man, wie bei uns jetzt, Sauerteig von einem Tage zum anderen auf. Die Griechen unterschieden sehr verschiedene Arten von Brot nach Zubereitung und Zuthaten.

Die Bereitung des Brotes war in alten Zeiten Sache der Hausfrau oder der Sklaven. Das Bäckerhandwerk erscheint zuerst 171 v. Chr.; damals wurden zuerst in Italien Backöfen errichtet von eingewanderten Griechen. Die Holzmörser wurden allmählich durch Mahlsteine und Mühlen ersetzt; Wassermühlen kamen erst kurz vor *Augustus* auf. Das Mehl wurde durch Sieben schon früh in verschiedene Sorten getrennt: siligo (Blütenmehl), farina (Mittelmehl), farina secunda (gröberes Mehl) und furfur (Kleie). Die Trennung zwischen Bäckerei und Müllerei trat erst sehr spät ein und ist in einzelnen Gegenden auch heute kaum durchgeführt.

Vorgänge beim Backen. Durch den Backprozess soll das Mehl, der durch den Mahlprozess zerkleinerte Kern des Kornes der Cerealien (und Leguminosen), in seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit so verändert werden, dass es leicht zwischen den Zähnen zerkleinert, mit Speichel durchtränkt und so am leichtesten verdaut werden kann. Stärke geht in Dextrin, dann in karamelartige Röstprodukte über. Diese lösen sich in der Feuchtigkeit des Teiges, zerfliessen in der feuchten Atmosphäre des Backofens und hinterbleiben beim Austrocknen dieser Lösung in der glänzenden, gelb bis braun gefärbten Schicht, die als Rinde das Brot umgiebt. Der Geruch und Geschmack des frischen Brotes ist wesentlich durch diese Röstprodukte bedingt. Lässt man in dem aus dem Mehle bereiteten Teige sich Kohlensäure entwickeln, so wird der Teig gelockert, „geht auseinander“, da die Kohlensäure durch die Zähigkeit des Teiges am Entweichen gehindert wird; beim Erhitzen im Backofen werden die Kohlensäureblasen noch weiter ausgedehnt und erteilen dem Gebäck die schwammartig lockere Beschaffenheit. Gleichzeitig werden beim Backen die Zellwandungen des Mehles zersprengt, das Stärkemehl aber nach dem Zerreissen der Stärkehüllen verkleistert und so den Verdauungsflüssigkeiten leichter zugänglich gemacht. Andererseits wird durch das Backen die Oberfläche des Brotes geröstet und in Kruste (Rinde) übergeführt.

Wir haben beim Brotbacken zu unterscheiden einerseits die Bereitung des Teiges und die Lockerung desselben, andererseits das Backen behufs Aufschliessung der Stärkekörner und Bildung der Kruste.

Teigbereitung. Ein Teil des Mehles wird zunächst mit Wasser zu einem dünnen Teige angemacht. Im Mehl sind, wie wir wissen, enthalten: Stärke, Dextrin (Gummi), Zuckerarten, Fett, Holzfaser einerseits, andererseits Pflanzeneiweiss und Kleberproteïne. *König (Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel)* giebt folgende Durchschnittszahlen:

	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Zucker
Feinstes Weizenmehl	14,86	8,91	1,11	2,32
Gröberes „	12,18	11,27	1,22	1,88
Roggenmehl	14,24	10,97	1,95	3,88

	Gummi u. Dextrin	Stärke	Holzfaser	Asche
(Feinstes Weizenmehl)	6,03	65,93	0,33	0,61
(Gröberes „)	5,16	66,61	0,84	0,84
(Roggenmehl)	7,13	58,73	1,62	1,48.

Das Anmachen des Teiges hat nun den Zweck, das Dextrin und den Zucker, deren Menge sich durch diastatische Prozesse hiebei

noch vermehrt, ferner manche Eiweisskörper aufzulösen, welche dann die unlöslichen Bestandteile (Kleber, Stärke) durchdringen und aufweichen. Zugleich wird hiebei das Lockerungsmittel (Gährungsmittel) zugesetzt.

Als solches wird entweder Hefe verwendet oder Sauerteig oder Backpulver und ähnliche Surrogate.

Die Hefe ist die gewöhnliche, des öfteren besprochene Alkoholhefe, die meist als Presshefe (s. pag. 821) verwendet wird. Sie führt die Zuckerarten durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure über, während die auf Anwesenheit anderer Fermente beruhende Bildung von Essigsäure aus Alkohol und von Milchsäure aus Zucker bei Anwendung reiner, guter Hefe so ziemlich zurücktritt. Die Verwendung von Bierhefe ist, da obergähriges Bier nur wenig mehr gebraut wird, die Hefe des untergährigen Bieres aber ihres bitteren Geschmackes halber nicht zu brauchen ist, so ziemlich aufgegeben. Statt die Hefe direkt dem ganzen Teige zuzusetzen, kann man zunächst mit einem kleinen Teile des Teiges das Hefenstück (den Vorteig) bilden und dies nach einigen Stunden mit dem übrigen Mehl und Wasser mischen.

Wenn die Hefe die Gährung bewirkt, vermehrt sie sich und durchdringt den Teig. Man kann deshalb gegohrenen Teig benutzen, um neue Mengen frischen Teiges zum Gähren zu bringen. Da bei der Aufbewahrung von Teig die fremden Gährungen (Essig-, Butter- und Milchsäuregährung) um sich greifen, entstehen grössere Mengen dieser Säuren und erteilen dem Teige saure Beschaffenheit; so aufbewahrter, gegohrener Teig wird deshalb Sauerteig genannt. Die durch ihn hervorgerufenen Gährungen sind weniger rein, es entsteht ein Brot von säuerlichem Geschmack, besonders wenn sehr alter Sauerteig genommen wird.

Ueber Sauerteiggährung sind in neuerer Zeit eine Reihe von Arbeiten erschienen, deren Ergebnisse zum Teil für Hefegährung, zum Teil für Spaltpilzgährung sprechen sollten. In neuester Zeit konstatierte *Wolffin* die Anwesenheit von Saccharomyces minor *Engel* im Sauerteige, wie er auch einen Bacillus levans *Lehmann & Wolffin* nachwies. Er fasst den jetzigen Stand der Frage dahin zusammen, dass er sagt:

„Wir kennen jetzt 3 Arten von Teiggährung:

1. Die reine Hefegährung, wie sie bei der Weissbrotbereitung aus Mehl und Presshefe fast in voller Reinheit durchgeführt wird.

2. Die reine Spaltpilzgährung durch Bacillus levans, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo noch Mehl und Wasser allein der

Gährung überlassen werden. (Schrotbrotbereitung in vielen Teilen Norddeutschlands.)

3. Die kombinierte Gährung durch Saccharomyces minor und Bacillus levans, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird."

Die Mengen an Sauerteig oder Hefe, die dem Teige zugesetzt werden, sind verschieden; man kann etwa rechnen 4 T. Sauerteig oder 2 T. Presshefe auf 100 T. Mehl.

Beim Gähren des Teiges findet ein Verlust an Substanz statt, der 1,5 bis über 4 % beträgt. Nach *Graham* sollen in London allein jährlich 300 000 Gallonen Alkohol in die Luft gehen. Nach *Liebig* könnte man täglich 2000 Ctr. Brot in Deutschland ersparen, wenn dieser Verlust nicht wäre; der Verlust ist hiebei nur zu 1 % angenommen.

Hefe (zu Weissbrot) und Sauerteig (zu Schwarzbrot) werden dem ersten Teige direkt zugesetzt. Der so bereitete Teig bleibt nun zum Gährenlassen („Gehenlassen") an einem mässig warmen Orte stehen; infolge der Kohlensäureentwickelung „geht der Teig auf". Dem gegangenen Teige wird dann der Rest des Mehles eingeknetet. Dies geschieht in kleineren Bäckereien mit der Hand, in grösseren Brotfabriken durch Knetmaschinen. Letztere sind meist cylindrische Tröge mit Rührwerk, so die von *Lembert* erfundene, von *Fontaine* verbesserte Lembertine, dann die Knetmaschinen von *Clayton*, *Boland*, *Rolland*, *Sezille* etc. *Loveland* hat für den Haushaltungsgebrauch eine Hausknetmaschine konstruiert.

Nach dem Kneten lässt man entweder nochmals „aufgehen" („zukommen") oder man geht direkt über zum „Auswirken", Formen des Brotes. Beim letzten Kneten wird eventuell das Salz zugesetzt. Dasselbe dient dazu, dem Brote Wohlgeschmack zu verleihen; ungesalzenes Brot schmeckt fade.

Beim Teilen des Teiges, behufs Erzielung von Broten etc. bestimmten Gewichts, teilte man früher nach dem Augenmass und kontrollierte mittelst der Wage. Neuerdings wird durch die Teigteilmaschinen ein grösseres Stück Teig zwischen zwei Pressplatten gleichmässig ausgepresst und dann zerschnitten.

Hefesurrogate. Statt Hefe und Sauerteig benutzt man teils beim Brotbacken, teils in der Feinbäckerei andere Lockerungsmittel. Lange schon im Gebrauche ist Ammoncarbonat („Hirchhornsalz"); es verflüchtigt sich beim Backen und treibt so den Teig auf. Aehnlich (durch Verflüchtigung) wirken Rum, Arrak etc. Zu Schnee geschlagenes Eiweiss schliesst viel Luft ein; diese Luft treibt später

den Teig, dem das Eiweiss beigemischt wurde, auseinander. F e t t, dem Teige beigemischt, verhindert das Entweichen der beim Backen entstehenden Wasserdämpfe; dadurch wird der Teig gleichfalls gelockert.

Bei Anwendung sog. B a c k p u l v e r sucht man die Lockerung dadurch zu erzielen, dass man während des Backens aus Salzen Kohlensäure sich entwickeln lässt. Das *Horsford-Liebig*'sche B a c k p u l v e r z. B. besteht aus saurem Calciumphosphat und Natriumbicarbonat unter Zusatz von Chlorkalium. Das saure Calciumphosphat treibt aus dem Bicarbonat in Gegenwart von Wasser (oder Milch) beim Erwärmen die Kohlensäure aus. *Liebig*'sches B a c k m e h l enthält direkt die obigen Salze beigemengt. S c h n e l l h e f e heisst ein Gemenge von Natriumcarbonat, Weinsäure und Stärke.

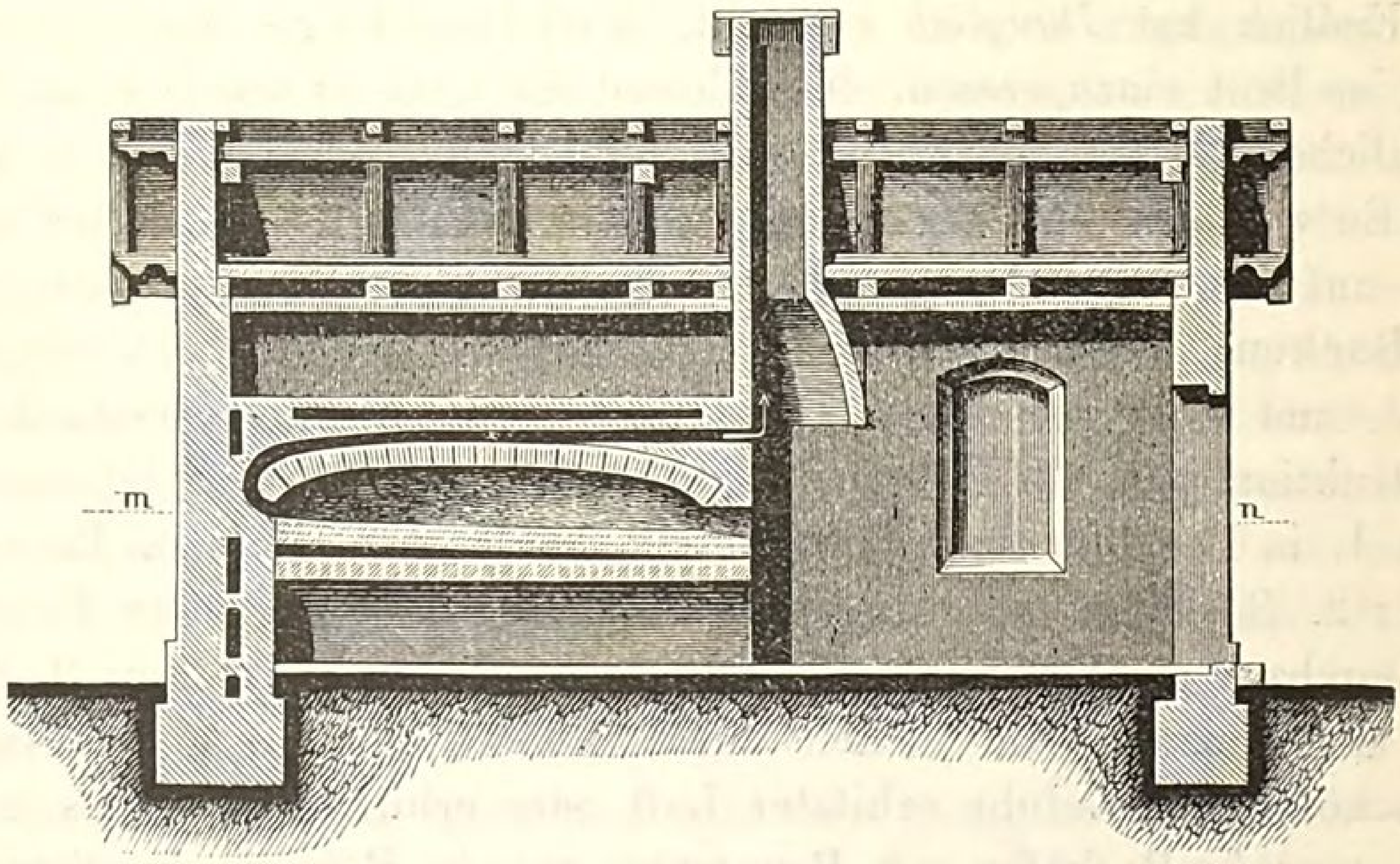
Endlich hat *Dauglish* versucht, K o h l e n s ä u r e direkt in Gasform ins Brot einzupressen, die während des Knetens von dem im Teige befindlichen Wasser absorbiert wird und dann beim Backen in Folge ihres Entweichens den Teig auflockert. Diesem L u f t b r o t (aërated bread) wird, um den faden Geschmack zu verdecken, viel Kochsalz zugesetzt.

Backen. Der ausgewirkte Teig wird nun in den B a c k o f e n gebracht und dort gebacken. Die B a c k ö f e n, die in verschiedenster Konstruktion jetzt im Gebrauch sind, lassen sich nach *Birnbaum* einteilen 1. in Backöfen mit Verbrennung des Heizmaterials im Backraum selbst; 2. Backöfen mit ausserhalb des Backraums liegender Feuerung und Durchzug der Verbrennungsprodukte durch den Backraum; 3. Backöfen mit Heizung von aussen durch Feuer-, Rauch- und Luftzüge; 4. Backöfen mit Zufuhr erhitzter Luft oder erhitzten Dampfes in den Backraum; 5. Backöfen mit Benutzung von in Röhren stagnierendem oder cirkulierendem Wasserdampf zur Heizung der Backfläche. Die erste Klasse umfasst Oefen, die mit den alten Holzöfen trotz einzelner Verbesserungen wesentlich übereinstimmen; rationeller sind die übrigen, besonders die für kontinuierlichen Betrieb, zum Teil mit rotierendem Backteller u. s. w. gebauten: die Oefen von *Rothbrust-Schwindt*, *Rolland*, *Slater* mit von aussen erhitzten Muffeln, dann von *Perkins*, *Wieghorst*, *Haag*, *Lehmann* mit Dampfheizung. Auch der Konstruktion von F e l d b a c k ö f e n zur Verpflegung von Armeen im Felde hat man neuerdings erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet.

In Fig. 167 *(Muspratt)* ist ein B a c k o f e n abgebildet, der wie die gewöhnlichen Backöfen für I n n e n f e u e r u n g (Holz) konstruiert, aber durch Anlage von Heizzügen wesentlich verbessert ist. Der älteste und einfachste Backofen besteht aus einem runden oder ovalen mit einem Gewölbe überspannten Herde, an dessen vorderer Seite sich die

Oeffnung zum Einschieben der Brote befindet, die zugleich auch als Rauchöffnung dient (das Mundloch). Diese Backöfen werden zunächst durch das Mundloch mit weichem Holz geheizt; die glühenden Kohlen werden aus dem Ofen gezogen und zum Löschen in den unterhalb des Ofens befindlichen Raum gebracht, das zu backende Brot aber in den heissen Ofen eingeschoben. Bei dieser Einrichtung des Ofens strömt durch den unteren Teil des Mundloches die zum Verbrennen des Holzes erforderliche Luft in den Ofen und durch den oberen Teil des Mundloches treten die erhitzten Gase und der Rauch aus demselben. Wenn diese auch durch einen über dem Mundloch angebrachten Rauchfang

Fig. 167.



entweichen können, belästigen sie doch den Heizer sehr. Diesem Uebelstande ist nun bei oben gezeichnetem Ofen durch die Heizzüge abgeholfen. Auf einem Gewölbe liegt die Sohle des Ofens, welche aus einer wenigstens 15 cm starken Backsteinlage und einer Schicht Fliesen oder grösseren Thonplatten gebildet wird. Das Gewölbe, dessen höchster Punkt im Innern des Ofens nicht mehr als 30—40 cm von der Sohle entfernt sein darf, ist 30 cm stark und aus guten Backsteinen gebaut. Am hinteren Ende des Ofens befinden sich drei Oeffnungen, welche in ebenso viele über dem Gewölbe liegende Züge von 30 cm Seitenquerschnitt münden und den Zug des Ofens dadurch bedingen, dass der Rauch durch diese Oeffnungen und Züge über das Gewölbe fortgeführt wird, vorn an der Brustwand des Ofens unter einem Rauchfange ausströmt und von da ins Freie geleitet wird. Unter diesem Rauchfange liegt die Thüre zum Eintragen des Teiges; sie ist 45 bis

60 cm lang und 30—40 cm hoch. Neben dieser Thüre sind noch zwei Schürlöcher vorhanden mit einem quadratischen Querschnitt von 18 cm Weite, die durch Thüren geschlossen werden können. Zur Regulierung des Zuges und zur gänzlichen Absperrung desselben nach beendeter Heizung sind die drei Züge entweder mit Schiebern versehen oder vorne durch Klappen verschliessbar. Die Sohle des Ofens ist von hinten nach vorn etwas geneigt, um sie gleichmässiger erwärmen und das Brot leichter herausnehmen zu können. — Bei der Konstruktion des Ofens rechnet man für jedes Kilogramm Brot 0,04 qm Bodenfläche, zum Ausbacken ist bei einem einzelnen Gebäck etwa auf 1 kg Brot 1 kg Holz erforderlich, bei kontinuierlichem Betriebe, bei welchem der Ofen nicht erkaltet, etwa $^1/_2$ kg.

Ehe das zu backende Brot in den geheizten Ofen „geschossen" wird, reinigt man ihn (nach dem Herausziehen der Kohlen) mittelst eines nassen Wischers von Asche und Kohleresten, und bringt dann das Brot mittelst der Ofenschüssel, eines langen, an einem Stiele befestigten Brettes in den Heizraum, der ja auch als Backraum dient. Die zum Backen geeignete Temperatur beträgt 200—250° C. Die Oberfläche des Brotes wird vor dem Einschiessen mit Wasser bestrichen, um das Springen der Kruste durch zu schnelles Erhitzen zu verhindern; die Wasserdämpfe wirken auch chemisch bei der Bildung einer hübschen, glatten Kruste mit. (Bei der Brotfabrikation im Grossen verwendet man kontinuierlich betriebene, auch rotierende Oefen mit getrenntem Feuer- und Backraum.)

Die Veränderungen des Mehles beim Backen sind nach *König* folgende: Die Proteïnstoffe erfahren eine teilweise Veränderung. Das in Wasser lösliche Pflanzenalbumin wird in den geronnenen, unlöslichen Zustand übergeführt; die Kleberproteïnstoffe erleiden eine derartige Umänderung, dass sich der Kleber aus dem Brote nicht mehr wie aus dem Mehle auswaschen, bezw. von der Stärke trennen lässt. Das Glutencaseïn und Glutenfibrin scheinen mit den gequollenen Stärkekörnchen ein inniges Gemenge zu bilden. Das Gliadin (Pflanzenleim) jedoch lässt sich noch aus dem Brote wie aus dem Mehl durch Alkohol ausziehen. Fett, Cellulose und Asche werden nicht verändert; der Aschegehalt ist aber in Folge des Kochsalzzusatzes höher. Die Stärke geht bei der Gährung teilweise in Zucker und dieser in Alkohol und Kohlensäure über; ein Teil des Alkohols geht in Essigsäure, ein Teil des Zuckers in Milchsäure über. Der Alkohol entweicht grösstenteils beim Erhitzen im Backofen. Der Zucker bleibt zum Teil im Brot. Die Stärkekörner werden ver-

kleistert; dabei wird ein Teil in Dextrin übergeführt, besonders in der Rinde. Das Brot enthält durchweg mehr in Wasser lösliche stickstofffreie Extraktivstoffe (Zucker, Dextrin, Gummi) als das Mehl.

Brot. Die Zusammensetzung des Brotes ist im Mittel folgende:

	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Zucker	stickstofffr. Extraktivst.	Holz-faser	Asche
Feineres Weizenbrot	38,51	6,82	0,77	2,37	49,97	0,38	1,18
Gröberes „	41,02	6,23	0,22	2,13	48,69	0,62	1,09
Roggenbrot	44,02	6,02	0,48	2,54	45,33	0,30	1,31
Pumpernickel	43,42	7,59	1,52	3,25	41,87	0,94	1,42

Aus Weizenmehl wird feineres „weisses“ Brot, aus Roggenmehl gröberes „schwarzes“ Brot gebacken. Gerstenmehl liefert einen nicht zähen, leicht fliessenden Teig und dichtes, rauhes, unansehnliches Brot. Aus Hafermehl wird ein fades, schnell trocknendes und auseinander fallendes Brot erhalten. Maismehl hat hohen Gehalt an Stärke und Fett, niederen Gehalt an Proteïnstoffen; es liefert deshalb keinen sehr zähen Teig und ein schnell austrocknendes Brot. — Mehl enthält 10 bis 12 % Wasser, Brot 36—47 %; es tritt also Gewichtsvermehrung ein und man erhält im Allgemeinen aus 100 T. Mehl 120—135 T. Brot.

Auf die Verdaulichkeit und Güte des Brotes ist, ausser der Art der Zubereitung, besonders der geringere oder grössere Kleiegehalt des Mehls von Einfluss. Kleiefreies Weissbrot ist leichter, kleiereiches Schwarzbrot und Pumpernickel sind schwerer verdaulich. Der erwachsene Mensch isst täglich $^1/_2$—$^3/_4$ kg Brot, deckt also 50—60 % seiner Gesamtnahrungsstoffe und 50—75 % der ihm nötigen Kohlehydrate allein in Form von Brot, bez. Mehl.

Da bei dem Mahlprozess den feinen Mehlen ein grosser Teil der stickstoffhaltigen Substanz mit der Kleie entzogen wird, hat man vielfach versucht, die ganzen Getreidekörner zu vermahlen, und aus solchem Mehl oder Schrot Brot hergestellt. Dazu gehört das sog. *Graham*-Brot, das aus geschrotetem Weizen oder Roggen und Maisschrot ohne Hefe oder Sauerteig bereitet wird. Besser ist der Pumpernickel, der aus dem ganzen Korn des Roggens unter Zusatz von Sauerteig hergestellt wird, dann das schwedische Knäckebrot, unter Verwendung von Hefe bereitet.

Aus kleiefreiem Mehl wird ungesäuertes und gesäuertes Brot hergestellt: Schiffszwieback, ungesäuert, aus wasserarmem Teig durch Backen der kaum aufgegangenen Masse bereitet. Die englischen Biscuits werden aus feinem Mehl unter Zusatz von Fett, Zucker, Eiern und Gewürzen gebacken. Hieher würden auch die verschiedenartigen Produkte der Feinbäckerei (mit Aus-

nahme der Hefebäckereien) gehören, aus Mehl, Zucker, Gewürz etc. in mannigfaltigster Weise hergestellt.

Aus gröberem, kleiefreiem Mehl wird durch Zusatz von Sauerteig gesäuertes Brot, Schwarzbrot, bereitet; aus feinerem Weizenmehl, das unter Zusatz von Hefe und statt mit Wasser ganz oder teilweise mit Milch eingeteigt wird, erhält man Weissbrot, Semmeln etc.

Beim Aufbewahren wird das Brot altbacken; da es durch Erwärmen wieder frischschmeckend wird, scheint hiebei weniger Wasserverlust, als Aenderung im Zustande der Brotmasse selbst wirksam zu sein. Zuweilen, besonders bei schlechter Lagerung, wird es durch Entwickelung von Schimmelpilzen etc. schimmelig, wobei dann Färbungen auftreten können. Hieher gehört das Auftreten roter Flecken im Brot (in Hostien), durch rote Monaden (Monas prodigiosa, Micrococcus prodigiosus) bewirkt.

Ungeniessbares Brot liefert Mehl aus ausgewachsenem Getreide, durch schlechte Lagerung verdorbenes Mehl, ferner Mehl, dem in Folge schlechter Reinigung des Getreides die Teile von Unkrautsamen beigemengt sind. Giftig ist Brot aus Mehl, das Mutterkorn oder Taumellolch enthält.

Das Mehl aus ausgewachsenem Getreide enthält zuviel Zucker und Dextrin, sowie auch löslichen Kleber; das Brot daraus ist von widerlich süssem Geschmack und dicht, nicht locker. Um solches Mehl wieder backfähig zu machen, wird ihm ungeeigneter Weise Alaun oder Zinksulfat, zuweilen gar Kupfersulfat in kleiner Menge zugesetzt. Aus schlechtem und verdorbenem Mehl, dessen Kleber in Wasser löslich geworden, kann man in unschädlicher Weise durch Zusatz grösserer Salzmengen ein gutes Brot erzielen. Der Kleber ist in Salzlösungen unlöslich; es wird daher dem Mehlteige durch Beseitigung der Löslichkeit des Klebers seine Zähigkeit wieder gegeben. 2 T. Salz sollen auf 100 T. Mehl aus ausgewachsenem Getreide genügen. Auch Kalkwasser soll verbessernd auf solchen Teig wirken. Durch Kalkwasser werden die im verdorbenen Mehle enthaltenen Säuren neutralisiert; freie Säuren wirken lösend auf den Kleber. Wenn man auf 100 T. Mehl 20—27 T. kalt gesättigten Kalkwassers benutzt und dieses Gemenge mit Hefe oder Sauerteig und dem zur Teigbildung nötigen Wasser versetzt, erhält man gutes, schmackhaftes Brot.

Litteratur: *Birnbaum,* Das Brotbacken (Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe.)

KONSERVIERUNG.

Allgemeines. Während wir in den vorausgegangenen Abschnitten von der technischen Verwertung der Lebensthätigkeit der Spross-, Spalt- und Schimmelpilze gehandelt haben, kommen wir nun zur Besprechung der Konservierungsmethoden, durch die wir die schädliche Einwirkung dieser Organismen bekämpfen.

Das Konservieren oder Haltbarmachen der Nahrungsmittel wurde bis vor wenigen Dezennien mehr im Kleinen, in den Haushaltungen ausgeführt; als besonderer Industriezweig gehört die Fabrikation von Konserven, besonders in Deutschland, zu den jüngsten Industrien. Doch kannten schon die Alten, Aegypter und Römer, das Salzen des Fleisches, die Indianer Nordamerikas konservierten schon in früher Zeit Fleisch durch scharfes Trocknen. Auch die Verwendung des Eises in kälteren Gegenden ist alt.

Es handelt sich beim Konservieren darum, Nahrungs- und Genussmittel (auch sonstiges Material, z. B. Holz) vor Gährung und Fäulnis zu schützen, und das wurde zum Teil ja schon ausgeführt, ehe man von den dabei stattfindenden Vorgängen irgend genauere Kenntnis besass. In neuerer Zeit nun sind unsere Ansichten geklärt und es ist durch Anwendung geeigneter Konservierungsmittel möglich geworden, aus schwachbevölkerten viehreichen Gegenden fremder Erdteile das übervölkerte Europa mit frischem Fleisch zu versehen, frische Gemüse im Winter zur Tafel zu bringen etc. Besonders ist aber die Konservierung der Nahrungsmittel von höchster Wichtigkeit für die Verproviantierung von Armeen und Festungen im Kriege, für die Ernährung der Seereisenden und der Reisenden in fremden, unkultivierten Gegenden.

Worauf die Zerstörung der Nahrungsmittel, die Gährungs- und

Fäulniserscheinungen beruhen, ist im Abschnitte „Gährung“ besprochen; hier haben wir zu erörtern, wie diese Erscheinungen verhütet werden können.

Methoden. Wie wir gesehen haben, hängt das Gedeihen und die Entwickelung der Pilze von äusseren Lebens- und Ernährungsbedingungen ab; entzieht man diese, so wird die Entwickelung und Thätigkeit gehemmt, unter Umständen sogar der Pilz getötet. Darauf, sowie auf Verhinderung des Eindringens der Sporen aus der Luft beruhen nun die verschiedenen Konservierungsmethoden.

Um das Eindringen der Sporen aus der Luft zu verhindern, schliessen wir den Zutritt der Luft ab oder filtrieren die Luft. Zum Gedeihen der Pilze sind erforderlich Wärme und Feuchtigkeit; sonach können wir durch Entziehung der Wärme oder der Feuchtigkeit konservieren. Hohe Temperatur tötet die Pilze; ebenso sind gewisse anorganische und organische Stoffe Gifte für dieselben. Wir haben also noch Konservierung durch Erhitzen und Konservierung durch Antiseptica.

I. Luftabschluss oder Luftfiltration. Die Luft ist dann auszuschliessen, wenn Feuchtigkeit und genügend hohe Temperatur zur Entwickelung der Pilze gegeben ist. Zum Zwecke der Zerstörung der in dem zu konservierenden Körper schon enthaltenen Pilze, zum Sterilisieren desselben, geht in der Regel das Erhitzen voraus. Diese würden ja sonst auch bei Luftabschluss Zersetzung bewirken. (Hieher gehört auch die Konservierung unter Luftverdünnung und die Verwendung indifferenter Gase. — *Appert*'sche Konservierung; Abschliessen unter Fett etc.; Pasteurisieren.) Statt die Luft von dem durch Erhitzen sterilisierten Körper abzuschliessen, kann man die nach dem Erhitzen zutretende Luft durch einen, beispielsweise in den Hals der Flaschen einzusetzenden Pfropf von sterilisierter Baumwolle filtrieren, welcher die Pilzkeime zurückhält (z. B. bei der Mostkonservierung).

II. Entziehung der Wärme. Die Pilze besitzen ihre lebhafteste Entwickelung und Thätigkeit etwa zwischen 10 und 45° Wärme. Durch Abkühlen gegen oder unter den Nullpunkt wird die Entwickelung und Lebensthätigkeit derselben gehemmt. Die hiedurch bewirkte Konservierung dauert nur so lange, als die Abkühlung selbst. Man gehe mit der Temperaturerniedrigung nicht zu tief, da sonst leicht nachteilige Geschmacksänderung stattfindet. (Eisschränke, Eiskeller, Räume mit Zirkulation abgekühlter Luft. Transport von geschlachteten Tieren auf Schiffen mit Kühlräumen.)

III. Wasserentziehung. Durch Entziehen der zum Leben nötigen Feuchtigkeit wird die Lebensthätigkeit der Pilze unterbrochen.

Da keine Tötung stattfindet, dauert die Konservierung nur so lange, als Feuchtigkeit ausgeschlossen bleibt, d. h. so lange die Konserve trocken aufbewahrt wird. Tritt Feuchtigkeit zu, so beginnt auch hier wieder die Thätigkeit der zersetzenden Organismen. Hieher gehört ausser dem direkten Eintrocknen (Trocknen und Pressen der Gemüse etc., Trocknen von Fleisch; Pemmikan, Tassajo etc.) noch die Konservierung durch wasserentziehende Mittel, wie Kochsalz, Salpeter, Zucker, Alkohol (Einsalzen des Fleisches, Einmachen der Früchte etc.).

IV. Erhitzung. Die meisten gährungs- und fäulniserregenden Organismen werden bei 80—90°, manche schon bei 40—50° getötet. Die Sporen mancher Spaltpilze vertragen jedoch trockne Hitze von 130—140°. Durch Erhitzen der zu konservierenden Substanzen mit Dampf, heissem Wasser oder in Salzbädern oder heisser Luft können sonach die Pilze getötet, d. h. die Nahrungsmittel konserviert werden. Hat beim Erhitzen gleichzeitig Austrocknung der Konserven stattgefunden, so halten sich diese direkt bei trockner Aufbewahrung. Im anderen Falle — bei Anwesenheit von Feuchtigkeit — ist der Zutritt neuer Pilzkeime durch Luftabschluss oder Filtration der Luft abzuhalten. (Einsieden der Früchte etc., *Apperts* Methode etc.)

V. Zusatz antiseptischer (fäulniswidriger) Mittel. Antiseptica sind diejenigen Stoffe, welche die Zersetzung durch Fermente verhindern. Sie hemmen entweder nur die Zersetzungserscheinungen (wie Kochsalz, Salpeter, Zucker, Alkohol) oder töten die organisierten Fermente, für welche sie Gifte sind. Ihre Wirkung als Gift kann darauf beruhen, dass sie entweder direkt tötend wirken, oder dass sie indirekt töten, indem sie die dem Pilze zur Ernährung erforderlichen Stoffe in für Pilze nicht resorbierbare Verbindungen überführen.

Verwendbar sind natürlich nur Stoffe, die auch von Menschen ohne nachteilige Einwirkung auf den Organismus längere Zeit genossen werden können. Selbstverständlich sollen sie auch den Geschmack der Konserven nicht nachteilig beeinflussen.

Zu erwähnen sind von anorganischen Stoffen: Kochsalz, Salpeter, schweflige Säure (Schwefeln des Hopfens) und schwefligs. Salze, Borsäure und Borsäureverbindungen; dann sind empfohlen Salzsäure und Metaphosphorsäure (natürlich vor dem Gebrauch der Konserven zu neutralisieren), Wasserstoffsuperoxyd. Von organischen Stoffen haben hauptsächlich Verwendung gefunden: Salicylsäure (Bier, Wein), Benzoesäure, Zimmtsäure, Phenol (= Carbolsäure; spielt nebst dem Kreosot beim Räuchern die Hauptrolle), Thymol, Ameisensäure, Essigsäure (Beizen),

essigs. Salze, Gewürze (Gehalt an ätherischen Oelen, Alkaloiden), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloralhydrat, Glycerin.

Konservierung tierischer Stoffe. Beim Fleisch ist rationell das Trocknen, da es ohne Verlust an Nährsubstanz vor sich geht. Hierher gehört der Pemmikan der Indianer, erhalten durch Trocknen des in Streifen geschnittenen Fleisches, Zerstossen und Mischen mit Fett, ferner die Charque der Südamerikaner. Da ist zu unterscheiden die Charque dulce (Trocknen dünner Streifen an der Luft unter Verreiben mit etwas Zucker), die Carne secca (Einlegen in Salzlacke und Trocknen) und die Carne Tassajo (Salzen und Auspressen vor dem Trocknen). In beiden letzteren Fällen geht der wertvolle Fleischsaft verloren. Durch stärkeres Trocknen bei künstlicher Wärme erhält man länger konservierbare Präparate, die Fleischpulver etc., wesentlich dargestellt durch Trocknen des zerschnittenen fettfreien Fleisches bei 50—60° und Zerkleinerung zu Pulver (Mehl) häufig unter Zusatz von Gewürz etc. Hierher gehört die Carne pura. Aus dem Fleischpulver werden dann andere Konserven hergestellt: Fleischzwieback, Fleischgemüsetafeln, Suppentafeln etc. Die Erbswurst besteht aus einer Mischung von Speck, Erbsenmehl, Zwiebeln, Salz und Gewürz. Auch unter Verwendung von Fleischextrakt werden eine Reihe von Konserven erhalten. Das Fleischextrakt selbst ist eingedickte Fleischbrühe; es wird zerhacktes mageres Fleisch mit der 8—10fachen Menge Wassers gekocht und die Lösung unter Entfernung des Eiweisses und Fettes zur Extraktkonsistenz eingedickt.

Das allgemein übliche Einsalzen (Einpökeln) des Fleisches (mit Kochsalz und etwas Salpeter zur Erzielung einer schönen, roten Farbe) wirkt konservierend nur so lange, als das Fleisch in der Salzlake liegt; es entzieht dem Fleische die Fleischflüssigkeit. Das gesalzene Fleisch wird dann auch geräuchert; dadurch wird einerseits der Wassergehalt vermindert, andererseits gelangen vom Rauch aus Carbolsäure und Kreosot ins Fleisch, die als Antiseptika wirken. Dann wäre zu erwähnen das Kochen des Fleisches unter gleichzeitigem Abschluss der Luft. Das altbekannte *Appert*'sche Verfahren besteht darin, dass Fleisch (auch sonstige Nahrungsmittel) kurze Zeit gekocht, dann in Büchsen gefüllt wird; die Gefässe werden bis auf eine kleine Oeffnung verschlossen, nun in kochendes Wasser gestellt, auf 90—100° gebracht und schliesslich luftdicht verlötet. Die Methode ist übrigens in verschiedener Weise abgeändert. Hieher gehören Büchsenfleisch, Corned beef etc.

Zum Abschliessen der Luft legt man Fleisch auch in Oel

(mehr bei Fischen gebräuchlich) oder überzieht es mit Fett (Konservierung der Strassburger Gänseleberpasteten) oder giebt das Fleisch in Büchsen, leitet schweflige Säure oder Kohlensäure ein und verlötet.

Unter Anwendung von Kälte konserviert man in Eisschränken, Eiskellern etc. Auch wird frischgeschlachtetes Fleisch in dieser Weise selbst auf sehr weite Strecken in Schiffen oder Eisenbahnwagen transportiert, die mit durch Eiswasser oder kalte Luft abgekühlten Kammern versehen sind (vgl. pag. 100 ff.).

Als Antiseptica werden für Fleisch verwendet: Alkohol, Salz, Gewürze, Essig (Beizen des Fleisches), Salicylsäure, Borsäure etc. Holzessig dient, zugleich wegen seines Gehaltes an Kreosot etc. zur Schnellräucherei.

Fische werden entweder eingesalzen (Kabeljau ist gesalzener Schellfisch) oder getrocknet (Stockfisch ist getrockneter Schellfisch), ferner in Essig und Gewürze eingelegt (mariniert), auch (wie die Sardinen) in Oel gelegt.

Will man Eier konservieren, so ist der Zutritt der Luft, resp. das Eindringen von Pilzkeimen abzuhalten: sie werden in Kalkwasser gelegt, mit Leim, Gelatine etc. überzogen. Dann hat man auch durch Trocknen des Inhaltes Eierkonserven hergestellt. Am besten sind Eier trocken aufzubewahren.

Die Konservierung von Milch ist bereits (pag. 647) besprochen.

Konservierung pflanzlicher Stoffe. Bezüglich der Gemüse haben wir zu unterscheiden: Trocknen und Pressen derselben; sie werden hart, wie Bretter, sind leicht transportierbar und weichen in Wasser rasch wieder auf. Dann Kochen der Gemüse im Dampfstrom und Trocknen derselben im heissen Luftstrome. Einsalzen der Gemüse (bei Kraut etc. üblich) geschieht so, dass das Kraut, roh oder gekocht, geschnitten mit Kochsalz in Fässern zusammengepackt wird, eventuell unter Zusatz von Gewürzen. Es geht in saure Gährung über; es entstehen Milchsäure und Essigsäure, antiseptisch wirkend und das Verderben des Krautes verhindernd. Abschliessen der Luft nach dem besprochenen *Appert*'schen Verfahren. Einlegen in Fett oder Oel (Champignon's etc.). Von Antisepticis ist hauptsächlich Essig (neben Gewürzen) im Gebrauch: Essiggurken etc.

Zur Konservierung des Obstes bewahrt man es in frischem Zustande trocken und vor Druck geschützt auf oder entzieht ihm durch Trocknen (Dörren) bei 40—70° einen Teil des Wassers. Es genügt eine Abminderung des Wassergehaltes auf 26 bis

35 %, da die Früchte viel Zucker enthalten. Dann hätten wir, der *Appert'*schen Methode ähnlich, Kochen in wenig Wasser und Aufbewahren (samt dem Safte) in luftdicht schliessenden Gefässen, ferner Aufbewahren des geschälten und gekochten Obstes in geklärtem Zuckersafte. Dem entspricht auch das Aufbewahren der eingekochten, durch Abschäumen vom Eiweiss befreiten Zuckersäfte; auch das Kandieren der Früchte gehört hieher, wobei der krystallisierende Zucker die undurchlässige Schicht bildet. Als Antiseptica finden Verwendung zur Konservierung von Obst: Spiritus, Branntwein, Wein, Essig; auch Gewürze, besonders Senf.

Die Wurzelgewächse (Rüben, Kartoffeln etc.) sind bei beschränktem Luftzutritt und niederer Temperatur trocken aufzubewahren, um so die in ihnen vorgehenden Lebensprozesse zurückzuhalten. Am günstigsten ist die Temperatur von 3—6°. Das Gefrieren ist zu verhüten, da gefrorene Wurzelgewächse beim Auftauen rasch faulen oder auch Geschmacksveränderungen zeigen (Süsswerden der Kartoffeln). Hieher gehört das Einmieten, Einlagern in Silos etc. (Vgl. bez. Kartoffeln pag. 665; Rüben pag. 685.)

Auch Cerealien und Leguminosen werden ähnlich aufbewahrt, auch öfters umgeschaufelt, zuweilen mit künstlicher Wärme getrocknet. Das Saatgetreide wird oft durch Einweichen in Kupfervitriollösung antiseptisch (auch gegen Insektenfrass) geschützt. Mehl ist möglichst trocken aufzubewahren; Brot wird am besten durch Austrocknen (Rösten) in Zwieback übergeführt und hermetisch verschlossen aufbewahrt.

Kaffee wird komprimiert oder es werden Kaffeeextrakte hergestellt, auch Thee wird komprimiert. — Futter konserviert man durch Trocknen oder Salzen. — Bereits besprochen ist die Konservierung von Hopfen (pag. 785), Bier (pag. 796) und Wein (pag. 755).

Holzkonservierung. Auch das Holz als Bauholz etc. ist gegen Zerstörung durch Fäulnis und Vermoderung (Verstockung) zu schützen. Die reine Holzfaser ist für sich wenig der Zerstörung zugänglich; der Grund derselben ist bei den Eiweissstoffen etc. zu suchen, in den Saftbestandteilen, die der Entwicklung schädlicher Mikroorganismen (vgl. pag. 749) einen günstigen Boden bieten. Wenn diese Veränderungen auch bei verschiedenen Hölzern in verschiedener Weise, nach verschieden langer Zeit eintreten, die Hölzer an freier Luft oder in Wasser sich verschieden verhalten, wenn auch die vorgeschlagenen Konservierungsmittel sehr verschiedener Art zu sein scheinen, so lässt sich doch im

Allgemeinen sagen, dass Holz sich nur bei Berücksichtigung der oben für die Nahrungsmittel entwickelten Grundsätze konservieren lässt, und dass z. B. harzreiche Hölzer deshalb länger der Zerstörung wiederstehen, weil der Harzgehalt das Eindringen von Feuchtigkeit erschwert, und dass bei gerbsäurereichen Hölzern die Gerbsäure antiseptisch wirkt.

Als Mittel gegen die Zerstörung des Holzes ergeben sich sonach Konservierung durch Austrocknung, durch Abschluss der Luft, bezw. Feuchtigkeit, durch Entfernung oder chemische Aenderung der Saftbestandteile, durch Antiseptica.

Dass Austrocknen des Holzes durch Feuchtigkeitsminderung günstig wirken muss, ist wohl selbstverständlich, ebenso aber auch, dass dieses dann in feuchten Räumen vor dem Wiedereindringen von Feuchtigkeit durch Tränken mit Oel, Teer etc. geschützt werden muss. Wird hiebei Kreosot und carbolsäurehaltiges Teeröl verwendet, so wirken diese Phenole gleichzeitig als Antiseptica. Hieher dürfte auch das Bestreichen mit Carbolineum (schwerem Steinkohlenteeröl) gehören. Auch beim Ankohlen des Holzes wirkt vielleicht das durch Destillation entstehende Kreosot konservierend. Uebrigens kann Beförderung des Luftwechsels (Anlegen von Luftdrains) günstig wirken, da es die Ansammlung von Feuchtigkeit hindert.

Sehr günstig wirkt durch Entfernung der die Fäulnis begünstigenden Saftbestandteile das Auslaugen des Holzes, sei es längeres Einliegen in fliessendes Wasser, sei es Auskochen mit siedendem Wasser oder Auslaugen mit Dampf.

Chemische Mittel, die hauptsächlich als Antiseptica wirken und mit denen das zu schützende Holz imprägniert wird, sind Quecksilberchlorid *(Kyan)*, Chlorzink *(Burnett)* etc. Dies Imprägnieren geschieht durch Einlegen der Hölzer in Lösungen oder nach *Boucherie*'s Verfahren dadurch, dass man das Imprägnierungsmittel durch den Saftdruck im frisch gefällten Stamme aufsteigen lässt. Manche der Imprägnierungsmittel verfolgen gleichzeitig den Zweck, das Holz schwerverbrennlicher zu machen.

Gegen den Hausschwamm (Pilze aus der Familie der Hymenomyceten) hilft Trockenlegung und Luftdrainierung; von chemischen Mitteln dürfte Carbolsäure günstig wirken.

Litteratur: *Heinzerling,* Die Konservierung der Nahrungs- und Genussmittel. — *Ad. Meyer,* Chem. Technologie des Holzes. *(Bolley.)*

EXPLOSIVSTOFFE.

Historisches. Die im Altertum benutzten Brandsätze entsprachen alle nicht den Anforderungen, die wir an Explosivstoffe zu stellen haben, sie enthielten keinen Sauerstoff abgebenden Bestandteil. Der einzige von der Natur gelieferte Stoff nun, welcher zur Behebung dieses Missstandes in Betracht kommen konnte, ist der Salpeter. Die Völker des Altertums kannten den Salpeter nicht, höchstens enthielten die an verschiedenen Orten gefundenen „nitra" geringe Mengen davon; doch nur in reinem Zustande kann er zur Feuerwerkerei gebraucht werden, da er unrein Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Man glaubt nun vielfach annehmen zu dürfen, das Geheimnis des „griechischen Feuers" sei Verwendung von Salpeter gewesen; die Beweise dafür scheinen aber nicht stichhaltig zu sein. Dagegen kannten die Byzantiner Brandsätze mit gebranntem Kalk, Schwefel, Naphta u. s. w., die sich unter dem Einflusse des Wassers entzündeten, und diese Brandsätze dürften als griechische, zwischen dem 6. und 10. Jahrh. gemachte Erfindung zu betrachten sein. Auch im muhammedanischen Orient lässt sich bis Mitte des 13. Jahrh. ein Gebrauch von salpeterhaltigen Sätzen nicht nachweisen. In der 2. Hälfte dieses Jahrhunderts (gegen 1270) war aber im westlichen Europa bereits eine sprengkräftige Salpeter-Schwefel-Kohle-Mischung bekannt.

Salpeter ist in Ostasien jedenfalls schon länger bekannt gewesen, und man hat auch schon Indien als Ursprungsland des Schiesspulvers beiziehen wollen; dem scheint aber nicht so zu sein. Das Pulver scheint vielmehr aus China durch Vermittelung der muhammedanischen Völkerschaften nach Europa gelangt zu sein. Das erste sichere Datum in der Geschichte der Explosivstoffe ist die Belagerung von Pien-king

durch die Mongolen (1232): es werden hier die Geschosse der Belagerten von den Geschossen der Mongolen, die nur zündeten, als sprengend und zündend genau unterschieden. Die älteste zweifellose Nachricht über Geschütze findet sich im Jahre 1331 in Italien, doch deutet sie keineswegs auf die arabischen Länder, sondern vielmehr der alten Tradition vom „schwarzen Berthold“ gemäss auf Deutschland als Ursprungsland der Geschütze hin.

Die ersten Schriftsteller des Abendlandes, welche uns Nachrichten über den Gebrauch schiesspulverähnlicher Mischungen überliefert haben, sind *Roger Bacon* und *Albert von Bollstädt* (in der 2. Hälfte des 13. Jahrh.). Dass der Mönch *Berthold Schwarz* in Freiburg im Breisgau (richtiger wohl der „schwarze Berthold“, mit Familiennamen vielleicht *Anklitzen*) der Erfinder des Schiesspulvers sei, ist unrichtig, dagegen dürfte er der Erfinder der Feuerwaffen sein, was ihm wenigstens von den ältesten Quellen zugeschrieben wird.

Dies im Wesentlichen die Schlussfolgerungen *v. Romocki's* in seiner Geschichte der Explosivstoffe. *Guttmann*, dem ich nun weiter folgen werde und der in seiner historischen Darstellung vielfach von *Romocki* abweicht, äussert sich in seiner Geschichte der Explosivstoffe dahin, „dass das Schiesspulver sich allmählich aus dem griechischen Feuer entwickelte; dass es bekannt war, ehe man an seinen Gebrauch in Gewehren und Geschützen dachte; dass man es erst später mit reinen Bestandteilen und in guter Mischung erzeugen lernte; dass erst dann auch die treibende Kraft entdeckt wurde und entdeckt werden konnte; dass die Araber in der Kenntnis von pulverähnlichen Mischungen am frühesten, etwa um das Jahr 1280, erfahren waren; dass die Ausnutzung der treibenden Kraft und Erfindung von Schiesswaffen in Deutschland etwa im J. 1313 durch Mönch *Berthold Schwarz* aus Freiburg im Br. erfolgte.“

Während gewöhnlich angenommen wird, dass bis vor wenigen Jahren das Schiesspulver das einzige für Schiesswaffen verwendete Treibmittel gewesen, will *Romocki* gefunden haben, dass durch Nitrierung von rohen Teerölen hergestellte Explosivstoffe bereits im 15. Jahrhundert als „Schiesswasser“ bekannt gewesen seien. Ob sie in Wirklichkeit zum Schiessen Anwendung gefunden haben, ist wohl zu bezweifeln; jedenfalls ging die Kenntnis derselben wieder verloren. Die neuere Entwickelung der Explosivstoffe nahm erst ihren Beginn mit der Entdeckung der sog. Nitroverbindungen, richtiger Nitrate der Kohlehydrate (*Braconnot*, Xyloidin u. s. f.); bald darauf fanden fast gleichzeitig *Schönbein* (1845) und *Böttger* (1846), dass Baumwolle durch Salpetersäure,

ohne ihre Struktur zu ändern, in einen höchst explosiven Körper übergeführt werde.

Es wurden nun in verschiedenen Staaten Versuche zur Einführung dieser Schiessbaumwolle an Stelle des Schiesspulvers gemacht, doch — in Folge Verwendung schlecht gereinigter Baumwolle — mit schlechtem Erfolge. Erst als *v. Lenk* haltbarere Schiesswolle herstellen lehrte, wurde in Oesterreich eine Schiesswollfabrik bei Wiener Neustadt (1853) errichtet und die Schiesswolle für Geschützzwecke eingeführt. Man fand jedoch im Laufe der Zeit, dass die Geschütze litten und wollte die Schiesswolle nur zu Sprengzwecken, für Hohlgeschosse und Torpedos verwenden, als 1862 und 1865 die Magazine der Fabrik in die Luft flogen und der Betrieb eingestellt wurde. 1862 liess aber *v. Lenk* sein Verfahren in England patentieren und wurde von *Prentice & Cie.* in Stowmarket eine neue Fabrik errichtet. Schon im Jahre 1865 fand der Chemiker des englischen Kriegsdepartements *Abel*, dass die Hauptbedenken gegen die Verwendbarkeit der Schiesswolle in deren unvollkommener Reinigung zu suchen waren, und liess sich ein Verfahren patentieren, nach dem die Schiessbaumwolle im Holländer zu Pülpe zerkleinert und sodann gepresst wird. Dies *Abel*'sche, von Stowmarket angekaufte Verfahren hat allmählich überall Anwendung gefunden.

Das Nitroglycerin wurde als „Pyroglycerin“ von *Sobrero* 1846 entdeckt, fand aber zunächst keine Verwendung als Sprengstoff, sondern wurde nur als „Glonoïn“ als Mittel gegen Kopfschmerz gebraucht. Erst 1863 verfiel *Nobel* nach vielen Versuchen darauf, das Pyroglycerin durch kleine Pulverladungen zur Explosion zu bringen.

Ursprünglich führte er es in flüssigem Zustande unter dem Namen Nitroglycerin ein, doch bald fand es sich, dass dessen Handhabung im Bergbau zu grosse Schwierigkeiten bot und dass zahlreiche Unglücksfälle sich ereigneten. *Nobel* schlug hierauf vor, das Nitroglycerin in Methylalkohol zu lösen, wodurch es fast unempfindlich wurde; doch war die Abscheidung des Methylalkohols beim Gebrauche wieder sehr umständlich. *Mowbray* benutzte die Gefrierbarkeit des Nitroglycerins und dessen grosse Unempfindlichkeit in gefrornem Zustande zum Transporte desselben. Dass man es von Infusorienerde aufsaugen lassen und so das ungefährliche, leicht zu handhabende Dynamit daraus darstellen könne, fand *Nobel* 1866; die Zündung durch Knallquecksilber hatte mittlerweile *Brown* gefunden.

Zur Geschichte der neueren Pulver übergehend, bemerkt dann *Guttmann:*

„Im Jahre 1878 war es wieder *Alfred Nobel*, welcher die Spreng-

gelatine erfand. Er erkannte nämlich die Eigentümlichkeit der Dinitrocellulose, mit Nitroglycerin eine zähe, hornartig gallertartige Masse zu bilden, welche das Nitroglycerin selbst unter Wasser nicht von sich gab, und eine ungleich höhere Sprengwirkung als Dynamit hatte. Seinen Chemikern *Siersch* und *Roth* war es, im Vereine mit Hauptmann *Hess* vorbehalten, die Sprenggelatine so auszubilden, dass sie ein kriegsmässiges Sprengmaterial bilden konnte, und sie war zu diesem Zwecke bis vor wenigen Jahren in verschiedenen Armeen im Gebrauche.

Die Pikrinsäure ist schon mehr als 120 Jahre bekannt. Schon im Jahre 1771 hatte *Woulfe* ihre Fähigkeit erkannt, Seide gelb zu färben. Ihre Beziehung zum Phenol wurde erst 1842 von *Laurent* beobachtet. Im Jahre 1867 hat *Borlinetto* ein Gemisch von Pikrinsäure, Natronsalpeter und chroms. Kali als Sprengpulver empfohlen. Zu gleicher Zeit wurde pikrins. Kali zur Füllung von Bomben in Nordamerika und England verwendet. Auch *Designolle* hat ein Pulver angegeben, dessen Basis pikrins. Kali war, *Brugère* ein solches mit pikrins. Ammon.

Erst im Jahre 1887 hat *Eugène Turpin* in Paris die Verwendung von Pikrinsäure in gepresstem und geschmolzenem Zustande, sowie in Verbindung mit Collodium, zur Füllung von Granaten patentieren lassen, und bald darauf hat die französische Regierung dasselbe unter dem Namen Melinit eingeführt.

Die Fähigkeit, die geschmolzene Pikrinsäure durch aufgesetzte trockene Schiesswolle zur Detonation zu bringen, wurde im selben Jahre in Italien entdeckt und ein Jahr darauf in der österreichischen Armee ein von der *Nobel*'schen Dynamitfabrik in Pressburg aus Trinitrokreosol-Ammon hergestelltes Sprengmittel unter dem Namen Ecrasit eingeführt.

Die Versuche, Schiesspulver aus Nitrokörpern herzustellen, datieren schon von längerer Zeit her. Bereits im Jahre 1864 hat der Artillerie-Hauptmann *E. Schultze* aus Potsdam ein Schiesspulver aus nitriertem Holze hergestellt, welches später in der *Volkmann*'schen Fabrik bei Pressburg im Grossen erzeugt wurde. Dieses Pulver ist noch heute in England in ausgedehnter Verwendung, hat jedoch nur für Jagdzwecke Liebhaber gefunden.

Im Jahre 1882 hat *Walter F. Reid* aus Schiessbaumwolle durch Körnung und Eintauchen in Aetheralkohol ein Jagdpulver hergestellt, das den Namen EC-Pulver führt. Später haben *Judson* und *Borland* unter dem Namen JB-Pulver ein solches aus Schiessbaumwolle und Campher dargestellt.

Etwa zu gleicher Zeit haben *Wolff & Cie.* in Walsrode Würfel

aus Schiessbaumwolle zu Granatenfüllungen hergestellt, welche sie in Essigäther tauchten und dadurch mit einem wasserdichten Ueberzuge versahen.

Dies waren im Ganzen die Vorläufer einer vollständigen Umwälzung in der Pulverfabrikation, denn im Jahre 1886 fand *Vieille*, Chemiker der französischen Pulverfabriken, das Mittel, r a u c h l o s e s P u l v e r — d. i. ein Pulver, welches bei der Verbrennung fast gar keinen Rauch entwickelt — aus in Schwefeläther gelöster Schiessbaumwolle und Pikrinsäure herzustellen. Kurze Zeit darauf waren die englische und deutsche Regierung im Besitze von mit diesem Pulver hergestellten Patronen und fingen ihrerseits Versuche damit an. Die hauptsächlichste Veranlassung zur Herstellung solcher Pulver war das Bestreben, Gewehre von kleinem Kaliber zu benutzen, welche den Soldaten gestatten sollen, ein Maximum von Patronen mit sich zu führen, und zu gleicher Zeit sollte das Pulver dem dadurch verminderten Geschossquerschnitte die erforderliche höhere Querschnittsbelastung geben. Die Bestrebungen zur Herstellung eines Kleinkalibergewehres wurden hauptsächlich von Professer *Hebler* in Zürich und dem schweizerischen Major *Rubin* gefördert, und als ein Beweis der rapiden Entwickelung des rauchlosen Pulvers mag es gelten, dass der Verfasser noch im Jahre 1885 von Prof. *Hebler* darüber konsultiert wurde, ob es möglich wäre, kleine Cylinder aus gepresster Schiesswolle statt Schwarzpulver zur Ladung von Gewehrpatronen für das Kleinkalibergewehr zu erzeugen.

Während Frankreich und Deutschland an der Ausbildung ihres Schiesswollpulvers arbeiteten, hat wieder *Alfred Nobel* die Idee gefasst, seiner Sprenggelatine durch Vermehrung des Schiesswollgehaltes eine langsamere Verbrennung zu geben, und im Jahre 1888 patentierte er sein B a l l i s t i t genanntes rauchloses Pulver, welches in der italienischen Armee eingeführt wurde. *Abel* und *Dewar*, Mitglieder der englischen Explosivstoffkommission, haben sodann die Kombination von höchst nitrierter Cellulose mit Nitroglycerin durch Lösen beider in Aceton erdacht und unter dem Namen C o r d i t als Schiesspulver in die englische Armee eingeführt. Damit gleichzeitig hat fast jeder Staat Versuche zur Herstellung von rauchlosem Pulver durchgeführt und mit geringen Veränderungen zumeist Schiesswollpulver den Armeen gegeben.

So sind denn im Verlaufe der letzten Jahre, seit 1888, fast sämtliche Armeen Europas mit rauchlosem Pulver versehen worden, das alte Schwarzpulver wird allmählich vollständig verdrängt, und wenngleich gegen das rauchlose Pulver noch einige Bedenken obwalten und es noch mancherlei Nachteile bietet, so ist doch kein Zweifel, dass die Tage

des Schiesspulvers gezählt sind, und was Jahrhunderte lang mit unveränderten Bestandteilen als ein feststehender Fels im Meere galt, wurde über Nacht weggeschwemmt und gehört fast nur mehr der Geschichte an."

Allgemeines. Explosivstoffe sind z. T. chemische Verbindungen, z. T. Gemenge, welche die Fähigkeit besitzen, unter starker Wärmeabgabe grosse Gasmengen plötzlich zu entwickeln und dadurch Arbeit zu leisten. Wenn uns nun auch die Chemie eine sehr grosse Auswahl explodierender Stoffe zur Verfügung stellt, kommen hier doch nur solche in Betracht, die sich für die Zwecke der Praxis eignen. Dass die Herbeiführung der Explosion in der Willkür des Verwenders liegen muss, ist wohl ohne Weiteres selbstverständlich; ein Sprengstoff muss aber auch genügend leicht und billig herzustellen sein, darf nicht zu Zersetzungen oder Entmischungen neigen und keine der Gesundheit oder sonst schädlichen Gase bei der Explosion entwickeln.

Wie man nach chemischen Gesichtspunkten die Explosivstoffe anordnen kann, werden wir bei unserer Besprechung sehen. Nach der Art, wie die Explosion eingeleitet wird, teilt *Hess* sie in zwei Klassen: direkt explodierbare Stoffe („low explosives") und indirekt explodierbare Stoffe („high explosives"). Zu der ersten Gruppe gehört z. B. das Schiesspulver, das durch unmittelbare Anzündung zu voller Kraftentwickelung gebracht werden kann, während die der zweiten Gruppe angehörende Schiessbaumwolle hiezu eines Zwischenmittels, eines Knallquecksilberzündhütchens z. B., bedarf.

Die Auslösung der in den Sprengstoffen aufgespeicherten chemischen Energie kann durch verschiedene Mittel (Stoss, Entzündung, Erhitzung) erfolgen. Es wird durch diese Mittel eine Molekularerschütterung des betreffenden Systemes (der chemischen Verbindung oder des Gemenges) hervorgerufen, die zu Umsetzungen und Umlagerungen, zur Bildung neuer beständigerer Atomgruppen, zur Entstehung der Zersetzungsprodukte führt.

Hiebei verläuft die Zersetzung immer in der Richtung, dass Wärme frei wird. Da nun die Spannkraft der bei der Explosion entwickelten Gase der Temperatur proportional ist, kann als Mass für die theoretische Kraft eines Explosivstoffes die bei der Zersetzung entwickelte Wärme, die Verbrennungswärme dienen. Wir haben hiefür die Formel $E = 425Q$
worin E die höchste Arbeitsleistung in Meterkilogrammen und Q die Anzahl der durch die Zersetzung entwickelten Calorien bedeutet. (1 kgm $= \frac{1}{425}$ Kilogrammcalorie.) Von dieser theoretisch berechneten Arbeits-

leistung wird in Wirklichkeit nur ein Teil als nützliche Arbeit zur Verfügung stehen.

Die Verbrennungswärme können wir nun entweder berechnen oder calorimetrisch bestimmen. Für Nitroglycerin z. B. haben wir nach *Berthelot* (Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie) Folgendes. Als Bildungswärme des Nitroglycerins aus seinen Elementen berechnet sich

$$C^3(\text{als Diamant}) + H^5 + N^3 + O^9 = C^3H^5(ONO^2)^3 \ldots + 98 \text{ Cal.}$$

für 1 Mol. = 227 g Nitroglycerin. Bei der Verbrennung werden gebildet Kohlensäure, Wasser und Stickstoff; die Verbrennungsprodukte repräsentieren 454,5 Calorien. Hievon gehen ab 98 Cal. für die Bildungswärme, so dass 356,5 Cal. als Verbrennungswärme des Nitroglycerins übrig bleiben. Wir haben also

$$C^3H^5(ONO^2)^3 = 3CO^2 + 2\tfrac{1}{2}H^2O(\text{flüssig}) + N^3 + \tfrac{1}{2}O \ldots + 356{,}5 \text{ Cal.}$$

für 227 g, für 1 kg sonach 1570 Cal. (bei konstantem Druck; bei konstantem Volum, z. B. bei Explosion in geschlossenem Raum 1579 Cal.). Hieraus würden sich nach der Formel $E = 425Q$ 667 250 Meterkilogramme als mechanische Arbeit berechnen. Für Dynamit (mit 75 % Nitroglycerin) berechnen sich 1178 Cal. und 500 650 Meterkilogr., für Schiessbaumwolle 1074 Cal. und 456 450 Meterkilogr., für Schiesspulver (75 % Salpeter) 725 Cal. und 308 125 Meterkilogr. (Durch praktische Versuche wurde festgestellt, dass 1 kg Pulver etwa 90 000 mkg Arbeit leisten kann.)

Bei ihren calorimetrischen Versuchen fanden *Roux* und *Sarrau* die Verbrennungswärme von feinem Jagdpulver zu 849 Cal., Geschützpulver 795 Cal., Gewehrpulver B 773 Cal., Sprengpulver 612 Cal., für Schiessbaumwolle 1123 Cal., Nitroglycerin 1784 Cal. (erhalten durch Multiplikation des Resultates von 75 %igem Dynamit mit $\frac{4}{3}$). *Bunsen* und *Schischkoff* fanden für Schiesspulver 619,5 Cal., *Noble* und *Able* für Schiesspulver 721,4—767,3 Cal., für Sprengpulver 516,8 Calorien.

Von der Verbrennungswärme ist zu unterscheiden die Verbrennungstemperatur, d. h. die Temperatur, welche die Verbrennungsprodukte annehmen würden, wenn die Verbrennungswärme ausschliesslich zu deren Erhitzung diente.

Wir hätten, wenn wir diese Explosionswärme durch Rechnung finden wollten, zunächst aus den Umsetzungsgleichungen die von 1 kg des Explosivstoffes entwickelte Gasmenge für 0° und 760 mm Druck, und dann, entsprechend der Berechnung des pyrometrischen Wärmeeffekts (vgl. pag. 13) daraus die Explosionstemperatur zu berechnen. Doch würden wir viel zu hohe Zahlen finden, da die Gase bei diesen

Temperaturen zum Teil dissociieren, also von einer gewissen Temperatur an keine weitere Wärmeentwicklung stattfindet, auch die spezifische Wärme der Gase bei höherer Temperatur eine viel höhere ist, als die der Berechnung zu Grunde gelegte, giltig für niedere Temperaturen. Auch die Berechnung des von den Gasen ausgeübten Druckes hat keinen grossen praktischen Wert, da die Gase bei sehr hohem Drucke den für niedrere Drucke giltigen Regeln nicht mehr folgen. *Bunsen* und *Schischkoff* untersuchten Jagdpulver und berechneten bei einer Verbrennungswärme von 619,5 Cal. und einer spezif. Wärme von 0,207 für Verbrennung in freier Luft, bezw. 0,1857 für Verbrennung im geschlossenen Raume die Verbrennungstemperatur zu 2993, bezw. 3340°. (*Sarrau* gelangte zu ähnlich hohen Resultaten; *Nobel* und *Abel* nehmen niedrigere Zahlen an.) Den Druck der Gase des Jagdpulvers nahm *Bunsen* zu 4373,6 Atm. an. Der Gasdruck des Nitroglycerins wird zu 10 000 Atm., der der Nitrocellulose zu 12 000 Atm. angegeben.

Von der Energie kann nur ein Teil als mechanische Arbeit nutzbar gemacht werden, wie schon erwähnt. Ein Teil der Wärme geht durch Leitung und Strahlung z. B. verloren; bei Sprengungen entweicht immer ein Teil des Gases nutzlos; beim Schleudern von Geschossen aus Rohren wird nur der Teil der Wärme ausgenutzt, den die Gase bis zum Verlassen des Rohres zu ihrer Ausdehnung verbraucht haben.

Von grösster Bedeutung ist dann auch die Zeitdauer der Explosion. Wenn der Sprengstoff sich langsam zersetzt, geht viel Wärme durch Abkühlung an den umgebenden Wänden verloren; je rascher also die Explosion erfolgt, desto mehr Wärme bleibt zur Erhöhung der Gasspannung übrig. Sprengstoffe mit kurzer Explosionsdauer nennt man brisant. *Trauzl* giebt als Explosionsdauer für 1 kg Schwarzpulver (Würfel für 10 cm Seitenlänge) $\frac{1}{100}$ Sek., für 1 kg Dynamit (Würfel von 9 cm Seitenl.) $\frac{1}{50000}$ Sek. an. Nur relativ langsam verbrennende Explosivstoffe finden als Treibmittel für Geschosse in Feuerwaffen Anwendung, brisante Stoffe nur als Sprengmittel.

Bei Prüfung von Explosivstoffen kommen ausser der Ermittelung der chemischen Zusammensetzung u. s. w. in Betracht die praktische Prüfung durch Messung der Leistungsfähigkeit (Geschwindigkeit, Wurfweite und Rückschlag), des Gasdruckes und der Kraft, auf die hier aber nicht eingegangen werden kann.

In chemischer Hinsicht gehören die Explosivstoffe den verschiedenartigsten Gruppen an; wenn wir jedoch nur solche von praktischer Bedeutung berücksichtigen, finden wir, dass es sich hauptsächlich um Nitrate, Nitroverbindungen und Nitratgemische verschiedener Art, auch

um Chlorate handelt und dass die anderen Sprengstoffe der Zahl nach diesen gegenüber gänzlich zurücktreten. Welche Stoffe Verwendung finden, sei im Einzelnen jetzt angeführt; wir werden zunächst das alte Schwarzpulver („Schiesspulver") und dann die neueren Explosivstoffe und Pulver besprechen.

Schwarzpulver und Verwandte. Die Geschichte des Schwarzpulvers ist bereits oben abgehandelt; es bestand dasselbe wohl immer aus Salpeter, Schwefel und Kohle. Das Verhältnis der Mischung hat aber in ziemlich weiten Grenzen geschwankt und ist auch jetzt noch verschieden. Die verschiedenen Pulversorten haben verschiedene Zwecke zu erfüllen und danach wird ihre Zusammensetzung gewählt. Bei Kriegspulver verlangt man hauptsächlich Triebkraft, bei Jagdpulver rasche Entzündlichkeit und Verbrennung, bei Sprengpulver Entwicklung möglichst grosser Gasmengen bei hoher Temperatur.

Die älteste Mischung in Deutschland soll aus gleichen Teilen Salpeter, Schwefel und Kohle bestanden haben; allmählich näherten sich die Mischungsverhältnisse den heute üblichen und jetzt haben wir z. B. für

	Salpeter	Schwefel	Kohle
Gewehr- und Geschützpulver . . .	74	10	16
„ „ „ . . .	75	10	15
Jagdpulver	75	10	15
„	78	10	12

Für Sprengpulver schwanken die Sätze etwa von 60,19; 18,45; 21,36 bis 75; 10; 15. Man suchte den Anforderungen, dass es wenig koste und grosse Gasmengen entwickle, dadurch zu genügen, dass man den Gehalt an Salpeter herabsetzte; da aber dann die Verbrennung zu langsam wurde, auch zuviel Kohlenoxyd entstand, ging man im Salpetergehalt (sogar bis 78 %) wieder hinauf.

Bezüglich der für Schwarzpulver verwendeten Rohstoffe ist Folgendes anzuführen: Verwendet wird fast stets Kalisalpeter; Natronsalpeter, weil etwas hygroskopisch, nur zuweilen für Sprengpulver. Der Salpeter muss rein und besonders von Chloriden frei sein. Als Schwefel wird Stangenschwefel genommen, nicht die unreineren, Schwefelsäure und schweflige Säure haltenden Schwefelblumen. An die Kohle ist die Anforderung leichter Entzündbarkeit und raschen Verbrennens bei Hinterlassung von möglichst wenig Asche zu stellen. Verwendet wird meist Kohle vom Holz des Faulbaumes, dann auch von Erle, Pappel, Haselnuss und Hanf; für braunes oder Kakaopulver auch verkohltes Roggenstroh. Die Verkohlung erfolgt meist in liegenden be-

weglichen Cylindern; man erreicht dadurch den Vorteil, dass die Kohle aus den Retorten nicht in glühendem Zustande herausgezogen und in Kühlgefässe gebracht werden muss, wobei sie sich leicht entzündet; die dicht geschlossenen Cylinder kann man bei Luftabschluss beliebig abkühlen lassen. Meist wird „Schwarzkohle“ hergestellt; bei weniger weit getriebener Verkohlung entsteht die zuweilen benutzte „Rotkohle“. Beide enthalten neben Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff in wechselnder Menge, dann Aschenbestandteile. Da die frisch geglühte Kohle Neigung zur Selbstentzündung zeigt, darf sie erst nach genügender Lagerung (frühestens nach 4 Tagen) zur Verwendung zerkleinert werden.

Bei der Pulverdarstellung handelt es sich darum, die Bestandteile so fein als möglich zu zerkleinern, die gepulverten Substanzen aufs Innigste zu mischen und der Mischung grosse Dichte zu geben. Die Zersetzung des Pulvers bei seiner Anwendung erfolgt, da hier ja keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge vorliegt, um so rascher, je näher die einzelnen kleinen Teilchen von Salpeter, Schwefel und Kohle an einander gelagert sind.

Die Operationen sind der Reihe nach: die Erzeugung des Pulverkuchens (Kleinen, Mengen und Dichten), das Körnen, das Stäuben, Trocknen und Polieren.

Das Kleinen, Mengen und Dichten geschah früher, jetzt wohl nur noch sehr selten, in einer Operation, und zwar in Stampfmühlen oder Kollermühlen; in neuerer Zeit werden, da diese Art zu arbeiten viele Explosionen im Gefolge hatte, überall die einzelnen Operationen getrennt. Schwefel und Kohle, eventuell auch Salpeter, werden einzeln gekleint (zerkleinert), was in den Brechtrommeln (mit Bronzekugeln) oder in Kollermühlen, seltener in Stampfmühlen vor sich geht. Die gepulverten Stoffe werden dann in den Mengtrommeln (aus Leder mit Holzkugeln) gemengt, auch direkt auf den Kollergängen und in den Stampfmühlen, in letzteren Fällen unter Befeuchtung.

Es folgt nun das Dichten und Körnen des Pulvers. Früher verwendete man das Pulver in Staubform. Dieses, durch einfaches Mischen erhaltene „Mehlpulver“ brennt nur langsam ab, stäubt und entmischt sich, wird deshalb nur noch in der Feuerwerkerei benutzt. Schon seit längerer Zeit wird deshalb das Pulver gedichtet und gekörnt.

Der durch das Mischen erhaltene Satz wird bei Verwendung von Stampfmühlen, früher auch bei Kollermühlen direkt beim Mengen gedichtet. Bei der Arbeit in Trommeln und in der Regel auch bei Kollergängen wird das Dichten und Pressen getrennt vorgenommen; wird das Dichten in Trommeln durchgeführt, so wird der Pulversatz

vorher angefeuchtet. Bevor der Satz unter die Presse gebracht wird, muss er in Vorbrechapparaten abermals zerkleinert werden; zum Pressen selbst werden verwendet Walzenpressen und hydraulische Pressen.

Man erhält so harte Pulverkuchen. Früher körnte man das gedichtete Pulver in der Weise, dass man es mit Holzhämmern zerschlug und dann durch Siebe drückte; auch Rüttelmaschinen wurden benutzt. Jetzt wird beim Körnen meist mit Walzenkörnmaschinen gearbeitet. Die Behandlung des Pulvers nach dem Körnen ist sehr verschieden. In Deutschland wird das Pulver nach dem Körnen in rotierenden Poliertrommeln (aus Holz) sofort poliert. Das Polieren hat weniger den Zweck, das Pulver zu glätten, als vielmehr die scharfen Kanten und Ecken der Körner abzustumpfen und die äusseren Poren der einzelnen Körner zu verstopfen, indem hiedurch das Pulver weniger empfindlich gegen die Feuchtigkeit der Atmosphäre und minder geneigt wird, Staub abzusetzen. Dann wird das Pulver getrocknet, seltener mehr in freier Luft, als durch künstliche Trockeneinrichtungen. Der beim Trocknen sich bildende Staub wird durch Ausstäuben, durch Bewegen in Leinensäcken oder in Cylindersieben, entfernt, wobei zugleich dem Pulver, eventuell durch Zusatz von etwas Graphit, Glanz erteilt wird.

Für grössere Geschütze wird gepresstes (komprimiertes) Pulver verwendet. Würde man gewöhnliches feinkörniges Pulver verwenden, so wäre bereits im ersten Moment nach der Entzündung der grösste Teil desselben verbrannt und es würde eine ganz bedeutende Spannung im Geschütze eintreten, während der Rest der entwickelten Kraft im Verhältnis zum ersten Teile gering wäre. Bei „progressiven“ (gepressten) Pulvern verhält es sich umgekehrt. Sie bieten im Anfange der Verbrennung nur geringe Oberfläche, es wird zuerst nur soviel Gas entwickelt, dass der Ruhezustand des Geschosses überwunden wird; die Menge vergrössert sich aber fortwährend und es wird eine progressive Steigerung der Gasspannung veranlasst. Gebräuchlich sind von gepressten Pulvern hauptsächlich das prismatische und das Kiesel- oder Würfelpulver. Das prismatische Pulver wird in sechsseitige Prismen gepresst und meist mit einer oder sieben Durchbohrungen versehen; das Würfelpulver wird durch Schneiden des gepressten Pulversatzes hergestellt.

Bezüglich der mit dem gewöhnlichen Schwarzpulver verwandten Pulversorten, deren Besprechung im Einzelnen zu weit führen würde, wäre nur etwa Folgendes zu erwähnen: Für den Kalisalpeter hat man Natron-, Ammoniak- und Barytsalpeter ganz oder teilweise in den Satz eingeführt, dann aber auch das Kaliumchlorat.

Während man bei Anwendung der anderen Nitrate, namentlich des Natronsalpeters, hauptsächlich billigere Pulver darstellen wollte, hatte man bei Einführung des Chlorates die Erzielung grösseren Effektes im Auge. Die so erzielten Chloratpulver sind wegen ihrer Brisanz für Feuerwaffen nicht brauchbar, würden aber als Sprengmittel sehr vorteilhaft sein, wenn sie nicht gegen Schlag äusserst empfindlich und deshalb in Herstellung und Anwendung viel zu gefährlich wären. — Aus einzelnen Pulversorten hat man den Schwefel ganz weggelassen; dann hat man auch Surrogate für die Holzkohle (Zucker, Sägespähne, Blutlaugensalz etc.) in den Satz eingeführt.

Die Untersuchung des Pulvers umfasst zunächst die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung. Von physikalischen Eigenschaften kommen in Betracht: Aussehen, Kornfestigkeit und Korngrösse, Hygroskopicität; ferner kubisches und spezifisches Gewicht. Das kubische Gewicht, d. h. das Gewicht des lose geschütteten Pulvers, wird durch einfaches Abwägen einer gemessenen Pulvermenge bestimmt; das spezifische Gewicht bestimmt man in der Art, dass man die Luft aus den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Körnern des in einem Stahlcylinder von bekanntem Inhalte befindlichen Pulvers in geeigneter Weise durch Quecksilber verdrängt und nun Pulver und Quecksilber wägt. Das kubische Gewicht eines Liters Pulver soll in Deutschland z. B. betragen für Gewehrpulver 0,905—0,925, für Geschützpulver 0,915—0,935, für grobkörniges Pulver 0,960—0,980 kg. Das spezif. Gewicht schwankt bei verschiedenen Pulversorten von 1,56—1,87. — Die chemische Untersuchung bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100°, den Salpeter durch Ausziehen mit Wasser, den Schwefel durch Extraktion mit Schwefelammonium oder Schwefelkohlenstoff; der Rückstand ist die Kohle.

Gehen wir nun zu den Eigenschaften des Schwarzpulvers über! Entzünden lässt es sich durch Schlag, Temperaturerhöhung, sowie durch Berühren mit glühenden oder brennenden Körpern. Bezüglich der Entzündung durch Schlag ist festgestellt, dass sie erfolgt durch Schlag von Eisen auf Eisen, Eisen auf Messing, Messing auf Messing, weniger leicht bei Schlag von Eisen auf Kupfer oder Kupfer auf Kupfer. Bei Schlag von Kupfer auf Holz oder Holz auf Holz erfolgt unter gewöhnlichen Umständen keine Explosion. Die Entzündungstemperatur liegt für Mehlpulver verschiedener Art bei 265—270; für gekörntes Pulver je nach dem Grade der Feinheit bei 270—320°. Wird Schwarzpulver an freier Luft entzündet, so verbrennt

es, bei grösseren Mengen unter Explosion. Diese tritt immer ein, wenn die Verbrennung unter Druck, also in geschlossenem Raume erfolgt.

Wird gutes Pulver auf weissem Papier entzündet, so verbrennt es mit aufsteigendem Rauche ohne Rückstand. Bei der Verbrennung unter gewöhnlichem oder höherem Drucke entstehen gasförmige und feste Verbrennungsprodukte. *Bunsen* und *Schischkoff* verbrannten Jagdpulver mit

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spuren

und bestimmten Menge und Zusammensetzung des Pulverrückstandes, des Rauches und der gasförmigen Verbrennungsprodukte. Sie fanden:

	Pulverrückstand	Rauch
Kaliumsulfat	56,62 %	65,29 %
„ carbonat	27,02 „	23,48 „
„ thiosulfat	7,57 „	4,90 „
„ nitrat	5,19 „	2,48 „
„ hydroxyd	1,26 „	1,33 „
„ sulfid	1,06 „	— „
Kohle	0,97 „	1,86 „
Kaliumrhodanid	0,86 „	0,55 „
Schwefel	Spuren	— „
Ammonsesquicarbonat	— „	0,11 „
	100,55 %	100,00 %

Die Pulvergase bestanden in 100 Volumteilen aus

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52.

Die Umsetzung, welche Pulver unter gewöhnlichem Luftdrucke erleidet, lässt sich nach *Bunsen* und *Schischkoff* durch folgendes Schema ausdrücken:

1 g Pulver:

Salpeter		0,7899
Schwefel		0,0984
Kohle	C	0,0769
	H	0,0041
	O	0,0307

giebt verbrannt:

Rückstand 0,680 g

$K^{2}SO^{3}$	0,4227 g
$K^{2}CO^{3}$	0,1264 „
KNO^{3}	0,0372 „
$K^{2}S^{2}O^{3}$	0,0327 „
$(NH^{4})^{2}CO^{3}$. . .	0,0286 „
$K^{2}S$	0,0213 „
C	0,0073 „
KCNS	0,0030 „
S	0,0014 „

Gase . . 0,314 g

CO^{2} . .	0,2012 g	= 101,71 ccm
N . . .	0,0998 „	= 79,40 „
CO . .	0,0094 „	= 7,49 „
H . . .	0,0002 „	= 2,34 „
$H^{2}S$. .	0,0018 „	= 1,16 „
O . . .	0,0014 „	= 1,00 „
		193,10 ccm

0,994 g

Die Zusammensetzung und Menge der Verbrennungsprodukte ist indessen, je nach dem Druck, unter dem die Verbrennung erfolgt, verschieden, wie durch spätere Versuche anderer Autoren festgestellt wurde. Bestimmte Umsetzungsgleichungen lassen sich nicht aufstellen, da — abgesehen von der wechselnden Zusammensetzung der Pulversorten — verschiedene Prozesse (Oxydations- und Reduktionsprozesse) neben und nach einander verlaufen.

Schiessbaumwolle und Verwandte. Die Erzeugung der Schiessbaumwolle besteht darin, dass man Baumwolle in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt, der Einwirkung desselben überlässt und dann die überschüssige Säure sorgfältigst entfernt. Es entstehen bei der Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf die Cellulose (Baumwolle) je nach Konzentration der Säuren und Einwirkungsdauer verschiedene Nitrocellulosen, d. h. Nitrate. *Eder* gelang es, fünf Nitrate herzustellen:

$C^{12}H^{14}O^{4}(ONO^{2})^{6}$,	Hexanitrat	mit 14,14 % N
$C^{12}H^{15}O^{5}(ONO^{2})^{5}$,	Pentanitrat	„ 12,75 „ „
$C^{12}H^{16}O^{6}(ONO^{2})^{4}$,	Tetranitrat	„ 11,11 „ „
$C^{12}H^{17}O^{7}(ONO^{2})^{3}$,	Trinitrat	„ 9,15 „ „
$C^{12}H^{18}O^{8}(ONO^{2})^{2}$,	Dinitrat	„ 6,76 „ „.

Von diesen fünf ist nur das Hexanitrat in Aetheralkohol unlöslich und bildet die eigentliche Schiessbaumwolle; die anderen sind sämtlich in Aetheralkohol löslich und bilden die Collodiumwolle.

Letztere findet Verwendung zur Herstellung von Collodium, der in der Wundbehandlung und in der Photographie benutzten Lösung in Aetheralkohol, und von Celluloïd, dem Gemenge von Campher und Collodiumwolle, das als Ersatz von Hartgummi dient. Auch Versuche

zur Erzeugung „künstlicher Seide“ aus Collodiumwolle sind angestellt worden.

Uns interessiert hier hauptsächlich die erste Verbindung, die Schiessbaumwolle, die für die Sprengtechnik von grösster Bedeutung geworden ist. Das heute zur Darstellung derselben angewandte Verfahren, zu dem *Abel* den Anstoss gegeben (vgl. pag. 875), ist folgendes:

Die Baumwolle, wie sie vom Lieferanten in gereinigtem Zustande eingeliefert oder in der Fabrik selbst durch Sodalauge u. dgl. gereinigt wurde, wird sortiert, um fremde Bestandteile zu entfernen, auf Reisswölfen („Openers“) zerfasert und sodann bei etwa 100° getrocknet. Das Säuregemisch, in die sie eingetragen werden soll, ist noch wesentlich das von *Lenk* verwendete, 1 T. Salpetersäure und 3 T. Schwefelsäure von höchster Konzentration (mindestens 93 % Monohydrat für Salpetersäure und 95—96 % für Schwefelsäure); die Säuren werden in gusseisernen Gefässen gemischt und das Gemisch erst nach Abkühlung benutzt.

Zur Nitrierung, richtiger Esterifizierung der Baumwolle ist ein grosser Ueberschuss des Säuregemisches, dem Gewichte nach etwa die 30fache Menge erforderlich; vorteilhafter ist es, rationelle Verwertung der Abfallsäure vorausgesetzt, mit der 50fachen Menge zu operieren; es werden sogar noch grössere Säuremengen verwendet. Die Nitrierung erfolgt in eisernen oder bleiernen Gefässen, in neuerer Zeit auch in Nitriercentrifugen. Bei der Nitrierung in eisernen Kästen z. B. füllt man den durch fliessendes Wasser gekühlten Kasten mit 100 kg Säuregemisch und taucht in demselben in kleinen Portionen 0,566 kg Baumwolle mit Hilfe einer dreizinkigen Eisengabel rasch unter. Nach 5—6 Minuten wird die Baumwolle wieder herausgenommen, auf den am Kasten angebrachten Rost gelegt und mit der Gabel ausgepresst. Sie enthält dann etwa das Elffache ihres Gewichtes an Säure aufgesaugt. Die nitrierte Baumwolle wird hierauf in einen Steinguttopf gegeben, dieser geschlossen, ins Kühlbassin gebracht und hier mindestens 24 St. der sog. Nachnitrierung überlassen. (Das Nitrieren in Bleigefässen ist verhältnismässig einfacher und hat den Vorzug, dass man dieselbe mit dem ganzen Inhalt an Säure und Baumwolle zu den Säurecentrifugen transportieren kann, ohne die Wolle aus der Säure herausnehmen zu müssen, was zur Entwickelung von Dämpfen, sowie auch häufig zu Zersetzungen führt.) Sobald die Nitrierung vollendet ist, handelt es sich darum, die anhaftende Säure möglichst zu entfernen, was in den Säurecentrifugen geschieht; bei Anwendung von Nitriercentrifugen erfolgt die Ausschleuderung direkt im Nitrierapparate. Das Ausschleudern

in der Säurecentrifuge dauert etwa 5 Min.; es werden ca. 70 % der aufgesaugten Säure entfernt. (Die Abfallsäure kann „wiederbelebt“ — auf den richtigen Säuregehalt gebracht — und dann öfters wieder benutzt werden, schliesslich wird sie durch Einblasen von Wasserdampf und heisser Luft „denitriert“.) Die Schiessbaumwolle wird nach dem Ausschleudern im „Holländer“ (vgl. pag. 656) ausgewaschen, dann mit 2prozentiger Sodalösung ausgekocht, zu vollständiger Entfernung der Säurereste im „Holländer“ zerkleinert und ausgeschleudert. Für militärische Zwecke wird die Schiessbaumwolle dann schliesslich meist zu regelmässigen Körpern gepresst; man erreicht so regelmässigere Fortpflanzung der Explosion in der Ladung, grössere Wirkung im gegebenen Raume und leichtere Handhabung.

Ehe die Schiessbaumwolle im Holländer zerkleinert wird, besitzt sie vollständig Aussehen und Struktur der Baumwolle, ist aber weniger biegsam und rauher anzufühlen. Sie ist geruch- und geschmacklos; ihr absolutes spezif. Gewicht ist 1,5; das kubische Gewicht ist etwa 0,1 für flockenförmige Schiessbaumwolle, 0,3 für gepülpte und 1,0 bis 1,3 für gepresste Wolle. Reine Schiessbaumwolle kann bis 90° erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; unreine Sorten zersetzen sich viel leichter. An freier Luft entzündet verbrennt sie rasch mit orangegelber Flamme ohne darunter liegendes Schiesspulver zu entzünden; durch kräftigen Schlag zwischen harten Körpern explodiert sie, jedoch meist nur die direkt getroffenen Teilchen. Durch explodierendes Knallquecksilber (Zündhütchen) entzündet, explodiert sie mit grösster Brisanz. Die Entzündungstemperatur soll bei guter Wolle zwischen 180—184° liegen.

Für die Zersetzung findet man die Gleichung angegeben:

$$C^{12}H^{14}O^{4}(ONO^{2})^{6} = 5CO + 7CO^{2} + 8H + 3H^{2}O + 6N;$$

allein aus der Analyse der Verbrennungsprodukte ergiebt sich, dass die Beschaffenheit der Zersetzungsgase von Druck und Temperatur abhängt. Es sei hier eine Tabelle der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultate (nach *Guttmann*) gegeben:

(Siehe Tabelle pag. 889).

(Das bei den beiden Analysen *Károly's* an 100 Fehlende ist unverbrannter Kohlenstoff.)

Da, wie aus obiger Gleichung ersichtlich, der in der Schiessbaumwolle selbst vorhandene Sauerstoff zu völliger Verbrennung nicht ausreicht, hat man vorgeschlagen, sauerstoffabgebende Zusätze (Salpeter etc.) zu geben.

Verwendung findet Schiessbaumwolle in gepresstem Zustande

	Hecker und *Schmidt*	*Teschenmacher* und *Porret*	*Károly* a.	*Károly* b.
	Im Vacuum verbrannt			Unter hohem Druck explodiert
Kohlenoxyd	37,91	19,02	28,55	28,95
Kohlensäure	13,32	7,63	19,11	20,82
Grubengas	—	—	11,17	7,24
Oelbildendes Gas . .	4,63	—	—	—
Cyan	—	3,79	—	—
Stickoxyd	15,35	18,08	8,83	—
Stickstoff	4,03	3,82	8,56	12,67
Wasserdampf	24,76	47,66	21,93	25,34
Wasserstoff	—	—	—	3,16
	100,00	100,00	98,15	98,18

besonders zum Füllen der Torpedos. Sie soll dabei durch Eintauchen in Lösungsmittel (Essigäther, Nitrobenzol etc.) mit Ueberzügen versehen werden, die sie gegen Feuchtwerden schützen; bei Granaten können die Hohlräume zwischen den einzelnen Wollekörpern zum selben Zwecke mit Paraffin ausgegossen werden. Die Aufbewahrung nicht völlig gereinigter Wolle ist gefährlich; es entstehen nitrose Gase, die die Wolle zersetzen und sie sogar zur Explosion bringen können; man giebt zur Vermeidung dieser Selbstzersetzung zuweilen etwas Calciumcarbonat zu. Die Bedeutung der Schiessbaumwolle für das rauchlose Pulver soll später besprochen werden.

Von anderen der Schiessbaumwolle ähnlichen Präparaten sind zu erwähnen: Pyropapier (aus sog. Pflanzenpapier); *Schultze*'s Pulver (nitrierte Holzsubstanz); Nitrostärke; Knallzucker (Nitrosaccharose); Nitromilchzucker und Knallmannit (Nitromannit).

Nitroglycerin, Dynamite. Das Nitroglycerin, richtiger das Trinitrat des Glycerins, $C^3H^5(ONO^2)^3$, wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin hergestellt. Verwendung findet reinstes Glycerin einerseits, eine Mischung aus Salpetersäure von 93—95 % Monohydrat und Schwefelsäure von 96 % Monohydrat anderseits: auf 100 kg Glycerin rechnet man 270—300 kg Salpetersäure und 450—500 kg Schwefelsäure.

Der zur Nitrierung jetzt meist benutzte Apparat besteht aus einem Bleigefässe, das in einem hölzernen Bottich steht und mit Luftzuführungsrohren, Kühlschlangen, Thermometer, Dunstabzugsrohr und Einlaufrohren für die Säuren und das Glycerin versehen ist. Sowohl

durch die Kühlschlangen, als in dem Zwischenraum zwischen dem Blei- und dem Holzgefässe läuft ununterbrochen Kühlwasser. Der Boden des Apparates liegt schräg und am tiefsten Punkte befindet sich ein Stutzen mit Ablaufhahn. Auf dem Deckel des Apparates sind Glasscheiben eingesetzt zur Beobachtung der Vorgänge; ebenso ist im Dunstabzugsrohr eine „Laterne" angeordnet. Die Zuführung des Säuregemenges erfolgt aus den Vorratsgefässen; falls die Säure frisch bereitet wurde, wird sie durch Zuleitung von komprimierter Luft gekühlt. Das Glycerin wird durch eine am Deckel angebrachte kreisförmige Röhre mit feinen Löchern oder mittelst eines durch gepresste Luft betriebenen Injektors oder besser noch aus einem Druckgefässe durch ein bis auf den Boden des Apparates reichendes gelochtes Rohr eingeführt. Das Glycerin darf nicht mit zu niedriger Temperatur eintreten, da es sonst dickflüssig ist und sich nicht verteilt; andrerseits darf es nicht zu warm sein, weil sonst die Temperatur des Gemisches zu rasch steigt. Eine Durchschnittstemperatur von 20—25° ist die zweckmässigste. Man beginnt mit der Nitrierung, sobald das Säuregemisch eine Temperatur von etwa 15° besitzt und regelt den Zufluss in der Art, dass die Temperatur 25° womöglich nicht übersteige. Die Dauer der Nitrierung hängt von der Menge des Glycerins, sowie von der Temperatur des Kühlwassers und der äusseren Luft ab; sie beträgt 25—30 Min. und die gesamte Dauer einer Operation einschliesslich des Zufüllens von Säure und Glycerin, sowie Entleerung des Apparates etwa eine Stunde. Während der Operation entwickeln sich reichlich Säuredämpfe.

Nach erfolgter Nitrierung ist die Scheidung des Nitroglycerins von den mit ihm gemengten „Abfallsäuren" durchzuführen. Hiezu lässt man das von der Nitrierung kommende Gemenge in den Scheideapparat, ein viereckiges Bleigefäss mit pyramidenförmig zugespitztem Boden, fliessen, wo (bei Verwendung guten Glycerins und hoch konzentrierter Säuren) etwa innerhalb einer halben Stunde Scheidung erfolgt. Sobald diese vollendet ist, lässt man das auf der Säure schwimmende Nitroglycerin in Waschgefässe fliessen; die Abfallsäure lässt man unten nach dem Lokale für die Nachscheidung ablaufen.

Das von der Scheidung kommende Nitroglycerin wird zum Waschen sofort unter Wasser gebracht, in das man es in dünnem Strahle einfliessen lässt; gerührt wird mit Pressluft. Das Waschwasser soll im Anfange eine Temperatur von etwa 15° besitzen; die Temperatur soll während des Einlaufens nicht über 30° steigen. Zur Neutralisation der Säuren dient Soda. Zu vollständiger Waschung wird das so vorläufig gereinigte Produkt in hölzernen, mit Blei verkleideten Fässern

noch einer gründlichen Waschung mit lauwarmem Wasser unterzogen und gelangt dann auf Filter, um schleimige Bestandteile und sonstige Verunreinigungen zu beseitigen; auf die Filter giebt man, um Wasser zu entfernen, eine Schicht getrockneten Kochsalzes. — Die bei der ersten Scheidung abfallenden Säuren enthalten stets noch etwas Nitroglycerin und werden deshalb, ehe sie zur Denitrierung und anderweitigen Verwendung gelangen, einer Nachscheidung unterzogen. — Die Ausbeute an reinem Nitroglycerin beträgt etwa 200 kg auf 100 kg Glycerin (statt 246,7).

Reines Nitroglycerin ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, ohne Geruch bei gewöhnlicher Temperatur; das technische Produkt ist weingelb bis schmutziggelb. Es hat süsslich brennenden Geschmack und ist sehr giftig. Spez. Gew. 1,60 (resp. 1,735 in gefrornem Zustande). Das Nitroglycerin ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol u. s. w. Gefriert bei $+8^0$ zu langen, weisslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 11^0. „In gefrornem Zustande ist es gegen Schlag weniger empfindlich, als im flüssigen, jedoch scheint es, als ob beim Zerbrechen gefrorner Nitroglycerinkrystalle ein eigentümlicher Molekularvorgang stattfinde, wenigstens glaubt man, einzelne Explosionen darauf zurückführen zu müssen.“ *(Guttmann.)*

Durch Alkalien wird es verseift; Jodwasserstoff zerlegt in Glycerin und Stickoxyd. Bei der chemischen Untersuchung kommen in Betracht der Wassergehalt (Trocken über Chlorcalcium) und der Stickstoffgehalt (im *Lunge*'schen Nitrometer zu bestimmen), dann Acidität und Alkalinität.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ist (nach *Guttmann*) Folgendes zu erwähnen: Brennende Körper entzünden das Nitroglycerin nur schwierig; angezündet brennt es schichtenweise ab, allmählich jedoch erhöht sich die Temperatur und es kann, falls die ganze Masse auf eine zu hohe Temperatur gebracht ist, explodieren. Bei normaler Temperatur zersetzt sich reines Produkt nicht; doch ebenso wie die Schiessbaumwolle, kann selbst vollkommen reines Nitroglycerin eine Temperatur von 100^0 nur wenige Stunden ohne Zersetzung ertragen. „Bei 70^0 zeigen sich innerhalb 10—15 Min. Spuren von Säure an dem bei der Stabilitätsprobe eingehängten Jodkaliumstärkepapiere, und dieselben erscheinen immer wieder, wenn man auch das Muster herausnimmt und abkühlen lässt und nach einiger Zeit wieder derselben Temperatur aussetzt. Bei grösseren Mengen können Zersetzungserscheinungen auch gefährlich werden. Die Temperatur zwischen 45 und 50^0 scheint auch für Nitroglycerin die kritische zu sein. Bis zu 45^0 kann

es wohl Monate lang aufbewahrt werden, ohne die Stabilitätsprobe zu beeinflussen. Zwischen 45 und 50° aber wird nach einigen Wochen dieselbe merklich heruntergehen." Die Zersetzung wird nach *Müller* und *Warren de la Rue* durch kleine Mengen von Salpetersäure oder Untersalpetersäure begünstigt, und es bilden sich in Folge der Oxydation Glycerinsäure und Oxalsäure.

„Wird ein Tropfen Nitroglycerin durch Filtrierpapier aufgesaugt und auf einem Ambosse mit einem Hammer geschlagen, so explodiert er, gewöhnlich jedoch nur die vom Hammer getroffenen Teile. Die Explosion eines grösseren Streifens von Flüssigkeit erfolgt aber sicher, wenn die Masse, auf welcher dieselbe aufliegt, von geringem Volumen ist, also beispielsweise auf einer dünnen Stahlstange, oder wenn ein Streifen Zinnfolie, manchmal auch nur ein Streifen von Papier darüber gelegt wird, weil in diesem Falle die Fortpflanzung der Explosionsschwingungen in genügender Menge stattfindet. Gefrorenes Nitroglycerin ist gegen den Schlag im Allgemeinen weniger empfindlich. Die zur Detonation des Nitroglycerins erforderliche Schlagarbeit beträgt 0,75 kgm. Mit dem Gewehre beschossen, explodiert es schon bei einer Entfernung von 150 m. Der sicherste Weg, Nitroglycerin zur Explosion zu bringen, ist das Aufsetzen eines Knallquecksilberzündhütchens. — Nitroglycerin explodiert, wenn es einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird."

Die Zersetzung erfolgt nach

$$2C^3H^5(ONO^2)^3 = 6CO^2 + 5H^2O + 6N + O$$

und sollen also die Verbrennungsgase 58,2 % CO^2; 19,8 % H^2O; 18,5 % N und 3,5 % O enthalten. (Bei langsamer Verbrennung treten auch Untersalpetersäure und Kohlenoxyd auf.) 1 kg = 1135 l gasförmige Produkte. Die Verbrennungstemperatur beträgt nach *Wuic* 3005° und die Energiemenge pro Kilogramm 6050,48 kgm.

Nitroglycerin wird seiner Gefährlichkeit halber als solches nur noch selten zu Sprengungen (vgl. pag. 875) verwendet, z. B. in Amerika beim „Schiessen" der Petroleumbrunnen; seine Hauptverwendung findet es zur Erzeugung von Dynamit und Gelatinedynamiten und zur Herstellung rauchlosen Pulvers.

Als Dynamite bezeichnet man Mischungen von Nitroglycerin mit solchen Stoffen, die dasselbe aufsaugen und dauernd festhalten. Es soll das Nitroglycerin weder durch mässigen Druck, noch durch Temperaturerhöhung, Frost oder Feuchtigkeit ausgeschieden werden. Während man ursprünglich nur mineralische Saugmittel verwendete, weil man nur der Unbequemlichkeit und Gefahr des Ladens von reinem Nitro-

glycerin steuern wollte, lernte man bald den Wert verbrennbarer Saugstoffe kennen und unterscheidet jetzt Dynamite mit unwirksamer und mit wirksamer Grundlage.

Von Dynamiten mit unwirksamer Grundlage ist das weitaus wichtigste das Kieselguhrdynamit, das von *Nobel* 1866 eingeführt wurde. Die Kieselguhr, die aus Diatomeenpanzern bestehende Infusorienerde (der Lüneburger Heide z. B.) besitzt grosses Saug- und Bindevermögen für das Nitroglycerin, sodass das damit hergestellte Dynamit jetzt noch in grösster Menge verbraucht wird. Es besteht das Guhrdynamit gewöhnlich aus 75 T. Nitroglycerin und 25 T. geglühter Kieselguhr; dem Ganzen wird meist noch etwa ½ T. calcinierte Soda beigemischt (zur Bindung der beim Aufbewahren sich entwickelnden Säurespuren). Es hat je nach der Guhrgattung etwas verschiedene Farbe und wird deshalb meist mit etwa 0,25 % Ocker versetzt. „Gutes Dynamit hat etwa die Konsistenz von frischer Gartenerde. Es darf sich nicht fettig anfühlen und auf der Umhüllung (Patronenpapier) keine Spur von Oel zeigen. Die äussere Fläche einer Patrone muss vollkommen glatt, jedoch nicht schmierig sein. Wird eine Patrone gebrochen, so muss sie an den Bruchflächen eine körnige Struktur ohne Spuren von Nitroglycerin zeigen.“ Dynamit kommt in Patronen zur Verwendung, die durch Sprengkapseln mittelst Zündschnur oder elektrisch entzündet werden. Aufbewahrung und Transport sind durch Reichsgesetz geregelt.

Statt Kieselguhr hat man als Grundlage auch kohlensaure Magnesia (für Fulgurit), Kalkpulver (für „weisses Dynamit“) u. s. w. benutzt; doch wird heutzutage ausser Kieselguhr nur in geringem Betrage kohlens. Magnesia verwendet. Für spezielle Zwecke werden indes auch andere Saugstoffe genommen, so besteht z. B. *Müller*'s „Wetterdynamit“ aus 10 T. 77 %igem Guhrdynamit und 7 T. Soda. Es soll dann bei der Explosion in Folge des hohen Krystallwassergehaltes der Soda sich um die Explosionsgase ein Mantel von Wasserdampf bilden, d. h. es soll die Entzündung schlagender Wetter in den Gruben verhütet werden.

„Als erster Repräsentant der Dynamite, in welchen das Nitroglycerin durch eine verbrennliche oder explosive Substanz aufgesaugt ist“, also der Dynamite mit wirksamer Grundlage, „trat das von *Nobel* angegebene Verfahren auf, wonach Patronen aus Zinkblech mit Schwarzpulver gefüllt und dieses mit Nitroglycerin getränkt wurde. Später gab man zu Dynamiten mit unwirksamen Saugstoffen einen Zusatz von Salpeter, manchmal von Holzmehl oder einem Gemenge von

beiden, bis zuletzt der unwirksame Saugstoff ganz verlassen wurde und man als Saugstoff ein solches Gemenge herstellte, welches möglichst vollständig zu Kohlensäure und Wasser sich zersetzte." Wie aus obiger Zersetzungsgleichung des Nitroglycerins (pag. 892) ersichtlich, enthält dasselbe überschüssigen Sauerstoff, den man z. B. durch Zusatz von verkohlten Holzfasern (Cellulosedynamit), mehr oder weniger nitriertem Holzmehl (Nobel's Dynamite 2, 3 und 4) zu verwerten suchte. Auch Lithofracteur, Rhexit, Meganit, Carbonit, Stonit, Vigorit, Carbodynamit etc. gehören zu den Dynamiten mit wirksamer Grundmasse.

Bezüglich der Frage der Zersetzbarkeit des Dynamites sagt *Guttmann:* „Auch beim Dynamit hat man früher an eine freiwillige Zersetzung gedacht. Es klingt ganz merkwürdig, zu hören, dass man sogar dem heftigen Zuschlagen von Thüren Explosion des durch die Zersetzung in den Zustand höchster Empfindlichkeit gebrachten Dynamites zuschreiben wollte. In Oesterreich besteht noch heute die Vorschrift, mit jeder Kiste Dynamit ein Stück Lackmuspapier zu verpacken und die Patronen selbst von Zeit zu Zeit durch Lackmuspapier auf Acidität zu prüfen. Heutzutage denkt wohl kein Fabrikant mehr daran, saures oder nicht vollständig gewaschenes Nitroglycerin zu verarbeiten, und die Erfahrung hat gezeigt, dass mit reinem Nitroglycerin hergestelltes Dynamit sich — zu mindest im europäischen Klima, aber auch in den tropischen Klimaten — unbegrenzte Zeit lang aufbewahren lässt, ohne sich zu zersetzen. Der Fall ist immerhin denkbar, dass bei der Verwendung irrationeller Saugstoffe, wie z. B. von Chloraten, die Stabilität des Produktes weniger gesichert sei. In England ist die Verwendung solcher Stoffe direkt verboten, und sie wird wohl auch anderswo in den Konzessionsvorschriften entsprechend eingeschränkt oder gar nicht erlaubt sein."

Entzündet werden kann Guhrdynamit und die meisten anderen Dynamite durch glühende Körper oder Flammen; sie brennen mehr oder weniger rasch ab, ohne zu explodieren. Diese Ungefährlichkeit ist aber nur relativ, sie gilt bloss für kleinere Mengen und für sorgsam hergestelltes Fabrikat. Bei grösseren Mengen kann, wenn ein Teil ruhig abgebrannt ist, schliesslich in Folge der Temperatursteigerung doch Explosion eintreten. Langsam erhitzt explodiert Dynamit bei 180°, rasch erhitzt bei 230°. Dynamite mit Salpeter etc. explodieren unter Umständen bei niedrigerer Temperatur. Nach *Hess* explodiert Dynamit bei einer Schlagarbeit von 0,75 kgm (Stahl auf Stahl); im gefrornen Zustande erfordert es 1 kgm. Es explodiert zwischen Eisen

und Eisen, Eisen und anderen Metallen, seltener zwischen Stein und Stein, und gar nicht zwischen Holz. In Betracht kommt bei der Explosion die Möglichkeit der Fortpflanzung der Vibrationen. „Unter gewöhnlichen Umständen vertragen Dynamitpatronen und natürlich noch mehr ganze Dynamitkisten sehr rohe Behandlung, weil bei ihnen die Masse weich genug ist, um einen ganz bedeutenden Schlag noch ohne Schaden in sich aufnehmen zu können. In Kisten verpacktes Dynamit wurde von 30—40 m Höhe aus Steinbrüchen herabgeworfen, auch an die Puffer von Eisenbahnwagen gebunden, welche man einen Abhang hinunterliess, ohne dass mehr geschah, als dass die Patronen zu Brei zerdrückt wurden. Mit einem Gewehre auf Dynamitbündel abgefeuerte Schüsse führten Explosion erst auf Entfernungen unter 60 Schritten herbei. Gefrornes Dynamit ist auf gewöhnliche Weise nicht zur Explosion zu bringen, und selbst sehr starke Zündhütchen sind ohne Einfluss; dagegen gelingt dies sicher, wenn man ein wenig mit Nitroglycerin getränkte Schiessbaumwolle aufsetzt. Auch gegen Schlag ist das gefrorene Dynamit ziemlich unempfindlich, dagegen ist beim Zerbrechen und Zerschlagen von gefrorenem Dynamite einige Vorsicht notwendig (vgl. pag. 891). Gewehrschüsse brachten gefrornes Dynamit erst bei Entfernungen unter 50 Schritt zur Explosion.“ *(Guttmann.)*

In Wasser, auch in feuchten Bohrlöchern schwitzen die Dynamitpatronen allmählig Nitroglycerin aus; dies hat in Bergwerken den grossen Nachteil, dass das Nitroglycerin in den Spalten des Gesteines einsickern und zu Unglücksfällen Veranlassung geben kann. Es wird deshalb auch für Sprengungen unter Wasser Dynamit in Blechbüchsen oder Kautschuksäcken verwendet.

Den Uebergang zu der noch etwas ausführlicher zu besprechenden Sprenggelatine und den Gelatinedynamiten bildeten die Schiesswolldynamite. *Trauzl*'s Schiesswolldynamit bestand aus Nitroglycerin, Schiesswolle und etwas Holzkohle; *Abel*'s Glyoxylin enthält Schiesswolle und Kalisalpeter, die mit Nitroglycerin getränkt waren; *Schultze*'s Dualin *Schultze*'sches Pulver (nitriertes Holz) mit Nitroglycerin getränkt. Diese sind seit Erfindung der Gelatinedynamite ausser Gebrauch.

„Im Jahre 1875 liess sich *Alfred Nobel* ein Verfahren patentieren, nach welchem er die als Collodiumwolle oder lösliche Schiessbaumwolle im Handel bekannte Varietät der Schiessbaumwolle mit Nitroglycerin in der Wärme vermengte, wodurch die Collodiumwolle sich in Nitroglycerin löste und mit ihm eine Masse von gelatine- oder gummiartiger Beschaffenheit bildete. Durch Vermischen einer weicheren, mehr sirup-

artigen bis dünn gelatinösen Sprenggelatine mit verschiedenen Zumischpulvern hat er ferner die sogenannten Gelatinedynamite hergestellt, welche sich in ihrem Charakter mehr dem Kieselguhrdynamite nähern und eine weniger kräftige Wirkung ausüben, als die reine Sprenggelatine, somit den Bedürfnissen der Praxis näher stehen. So grossen Schwierigkeiten die Einführung dieses Sprengmittels in die Praxis im Anfange auch begegnete, so hat es seitdem doch in manchen Ländern das Kieselguhrdynamit vollständig und in anderen nahezu ganz verdrängt, und es ist heute wohl der am meisten verwendete und für Zwecke der Praxis am geeignetsten befundene Sprengstoff." *(Guttmann.)*

Bei der Sprenggelatine sind im Wesentlichen bis heute die *Nobel*'schen Mischungsverhältnisse beibehalten, nur wechseln sie etwas nach den Anforderungen, welche man in den verschiedenen Ländern an die Plastizität und das Mass des Ausschwitzens stellt; wir finden 93 % Nitroglycerin und 7 % lösliche Schiesswolle bis 90 % und 10 %. Ausserdem wird zuweilen etwas Soda, auch etwas Methylalkohol (letzterer zum Zwecke besserer Lösung) der Mischung zugesetzt. Die Collodiumwolle muss in Aetheralkohol völlig löslich sein, soll aber möglichst hohen Stickstoffgehalt besitzen; es eignen sich sonach Tetra- und Pentanitrocellulose (vgl. pag. 886). Sie kommt trocken zur Verwendung.

In einem durch zirkulierendes Wasser auf 50° etwa erwärmten Kasten aus Kupfer oder Blei lässt man Nitroglycerin diese Temperatur annehmen, fügt dann die Collodiumwolle zu und rührt mit einer hölzernen Schaufel um, bis die Masse gründlich gemischt ist. Man lässt die Gelatine bei dieser Temperatur stehen und rührt nun von Zeit zu Zeit um. Nach etwa 2 Stunden wird sie mit den Händen wie Teig geknetet, bis sie gleichmässige, salbenartige Konsistenz angenommen hat. Nach dem Erkalten giebt sie dann eine mehr oder weniger dicke Gelatine. (In grösseren Fabriken bedient man sich hiebei der Knetmaschine.) Die fertige Gelatine wird maschinell auf Patronen verarbeitet.

„Obgleich die Sprenggelatine sich bedeutend weniger empfindlich gegen den Schlag erwies, als das Dynamit, so hat doch die österreichische Militärverwaltung getrachtet, ein Kriegssprengmittel zu finden, welches gegen mechanische Effekte und insbesondere gegen den Schuss von geringer Entfernung möglichst unempfindlich sei. Die von *Siersch* und *Roth* im Vereine mit *Trauzl* und Oberst *Hess* durchgeführten Studien haben schliesslich dazu geführt, dem Nitroglycerin, ähnlich wie bei der Celluloidfabrikation, einen Zusatz von Campher zu geben, welcher sich im Nitroglycerin löst und der Sprenggelatine sodann eine ausserordentliche Sicherheit giebt. Die normale Zusammensetzung des

„Kriegssprenggelatine" benannten Produktes wurde in Oesterreich wie folgt festgesetzt:

96 % Sprenggelatine, bestehend aus { 90 % Nitroglycerin / 10 % lösl. Schiessbaumwolle }
4 % Campher.

In Italien wird dieselbe aus

100 T. Gelatine, bestehend aus { 92 % Nitroglycerin / 8 % lösl. Schiessbaumwolle }

hergestellt, welcher man 5 % Campher zusetzt.

Vor drei Jahren wurde Kriegssprenggelatine in Oesterreich als Kriegssprengmittel zu Gunsten des Ecrasit's wieder ausser Gebrauch gesetzt. Um die gecampherte Sprenggelatine zur Explosion zu bringen, war die Anwendung einer besonderen Zündpatrone notwendig, welche eine höhere Schlagarbeit in Folge einer grösseren Schwingungszahl sicherte. Man fand dieselbe in einem Gemische von 60 T. Nitroglycerin und 40 T. Nitrohydrocellulose. In Italien wendet man Zündpatronen aus Schiessbaumwolle allein an." (*Guttmann;* 1895. Nitrohydrocellulose wird durch Nitrieren von Hydrocellulose erhalten, letztere — vgl. pag. 660 — durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baumwolle. Die Nitrohydrocelluse ist gegen Schlag ein wenig empfindlicher, als gewöhnliche Schiessbaumwolle.)

Die Sprenggelatine ist eine bernsteingelbe, durchscheinende, elastische Masse, die sich schneiden, biegen und drücken lässt, ohne die Form zu ändern. Sie explodiert erst bei einer Stossarbeit von $3^1/_2$ kgm und bedarf starker Zündhütchen zur Explosion. Unter Wasser lässt sie sich fast unbegrenzte Zeit aufbewahren; sie nimmt zwar an der Oberfläche milchiges Aussehen an, doch wird die Sprengwirkung nicht beeinträchtigt. Bei langsamem Erhitzen explodiert sie bei 204°, bei raschem Erhitzen bei 240°. Mit Campher versetzte Gelatine kann durch Erhitzen kaum zur Explosion gebracht werden; in gefrorenem Zustande entzündet, können selbst kleine Mengen explodieren.

Während reine Sprenggelatine nur für sehr zähes Gestein und zu militärischen Zwecken verwendet wird, wirkt sie für allgemeine Bergbauzwecke zu heftig. Man stellt deshalb eine Gelatine von geringerer Konsistenz her und führt diese durch Zumischpulver in Gelatinedynamite über. Als Zumischpulver findet meist Kali- oder Natronsalpeter mit Holzmehl Verwendung. „Bergwerksgelatine" (in England „Gelatinedynamit") besteht aus 80 % Gelatine mit 5 % Schiessbaumwolle, 20 % Zumischpulver; „Gelatinedynamit" (in England „Gelignit") hat folgende Zusammensetzung:

65 % Gelatine aus	$96^{2}/_{13}$ %	Nitroglycerin	= 65,5 %
	$3^{11}/_{13}$ %	Collodiumwolle	= 2,5 %
35 % Zumischpulver aus	75 %	Natronsalpeter	= 26,25 %
	24 %	Holzmehl	= 8,4 %
	1 %	Soda	= 0,35 %.

In Italien und Frankreich verwendet man Ammonsalpeter und erzielt grössere Wirkung auf Kosten der Haltbarkeit des Dynamites.

Aromatische Nitroverbindungen; Sprengel'sche Explosivstoffe und Sicherheitssprengstoffe. Aehnlich wie die besprochenen Nitrate des Glycerins und der Cellulose lassen sich auch aromatische Nitroverbindungen zur Gewinnung von Sprengstoffen benutzen. Gewisse Bedeutung besitzen nitrierte Benzole, Toluole und Naphtaline; die wichtigste hier einschlägige Nitroverbindung ist die Pikrinsäure.

Die Pikrinsäure, Trinitrophenol = $C^6H^2(NO^2)^3OH$, wird jetzt, da direkte Nitrierung zu stürmisch verläuft, meist in der Weise hergestellt, dass man zuerst durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure aus krystallisierter Carbolsäure Phenolsulfosäure erzeugt und diese durch Salpetersäure in Trinitrophenol überführt:

$$C^6H^5OH + SO^4H^2 = C^6H^4(SO^3H)OH + H^2O$$
$$C^6H^4(SO^3H)OH + 3NO^3H = C^6H^2(NO^2)^3OH + SO^4H^2 + 2H^2O.$$

Die Pikrinsäure schmilzt bei 122°5; vorsichtig weiter erhitzt, sublimiert sie, ohne sich zu zersetzen; plötzlich erhitzt, explodiert sie.

„Obgleich die Pikrinsäure nicht genügend Sauerstoff enthält, um eine vollständige Verbrennung herbeizuführen, so ist sie doch einer der kräftigsten bekannten Explosivstoffe, da sie bei hoher Temperatur oder bei starker Initialzündung vollständig zerfällt. Wird Pikrinsäure in feinen Krystallen in einem geschlossenen Gefässe entzündet, so explodiert sie mit geringer Wirkung ähnlich wie Schiesspulver, wenn sie jedoch entweder in gepresstem oder in geschmolzenem Zustande durch starke Zündhütchen oder Auflegen einer Schiesswollladung abgefeuert wird, so detoniert sie mit grosser Heftigkeit, und ihre Kraft ist der des stärksten Dynamites oder der Schiessbaumwolle weit überlegen.

Eugène Turpin war der Erste, welcher die Fähigkeit der Pikrinsäure für sich zu detonieren, im Jahre 1886 fand. Man war früher der Meinung, dass man wegen Mangel an Sauerstoff der Pikrinsäure einen Sauerstoffträger hinzufügen müsse. *Borlinetto* hat schon im Jahre 1867 eine Mischung von 10 T. Pikrinsäure, 10 T. Natronsalpeter und 8½ T. chroms. Kali als Sprengpulver empfohlen, welches durch Reibung

und Stoss nicht zur Explosion zu bringen sei. — Man hat die Pikrinsäure auch mit chlors. Kali und verschiedenen Metalloxyden gemischt.

Später, etwa im Jahre 1886, hat man in Frankreich unter dem Namen Melinit die Pikrinsäure mit in Aether gelöster Collodiumwolle gemischt und in Patronen gebracht. Erst als *Turpin* darauf hinwies, dass die geschmolzene Pikrinsäure für sich viel heftiger explodiere, wurden gleichzeitig in Frankreich, Italien und England eingehende Versuche damit angestellt, und man fand, dass entweder sehr starke Zündhütchen oder eine Zündpatrone aus trockner Schiessbaumwolle die besten Mittel seien, um die geschmolzene Pikrinsäure zu detonieren. Das Schmelzen der Pikrinsäure erfolgte unter sorgfältiger Regulierung der Temperatur in einem eisernen oder thönernen Gefässe in einem Oelbade. Sie wurde meist zum Füllen von Granaten verwendet, und man goss sie aus dem Schmelzkessel direkt in die Geschosse ein, liess sie abkühlen und setzte die Schiesswollzünder ein. Die so geschmolzene Pikrinsäure hat den Namen Melinit in Frankreich beibehalten, in England wurde sie Lyddit genannt (von dem Orte Lydd, wo die Versuche stattfanden).

Man hat später gefunden, dass die Pikrinsäure in Verbindung mit den Metallwänden der Geschosse pikrinsaure Salze bilde, welche nicht genügend Stabilität besitzen, und man ist deshalb teilweise von der Verwendung derselben abgekommen. Man hat an ihrer Stelle stabile Salze der Pikrinsäure verwendet.“ *(Guttmann.)*

Pikrate, besonders die Kali-, Natron- und Ammonsalze, wurden etwa 1869 von *Designolle*, *Brugère* und *Abel* zur Herstellung von Explosivstoffen empfohlen. *Designolle* stellte drei Pulvergattungen her, aus Kaliumpikrat und Salpeter mit oder ohne Beimengung von Kohle; *Fontaine* gab Pulver an aus Kaliumpikrat und Kaliumchlorat; *Brugère* und gleichzeitig *Abel* empfahlen Ammonpikrat und Salpeter. Die Zersetzung erfolgt nach *Brugère* entsprechend der Gleichung:

$$C^6H^2(NO^2)^3ONH^4 + 2KNO^3 = 5CO^2 + 6N + 6H + K^2CO^3.$$

Die Pikrate wurden in neuerer Zeit wieder sorgfältig in Hinsicht auf ihre Verwendung zu Geschossfüllungen geprüft, und man fand, dass Ammonpikrat zur Füllung tauglich sei, ähnlich wie Pikrinsäure selbst, und dass es dabei stabiler sei und nicht zur Bildung gefährlicher Pikrate führe.

Aehnlich wie Trinitrophenol wird jetzt in Frankreich und anderwärts unter dem Namen Cresylit das Trinitrokresol, $C^6H(CH^3)(NO^2)^3OH$, zur Füllung von Sprenggeschossen und Torpedos

benützt. In Oesterreich wird unter dem Namen Ecrasit das Ammonsalz des Trinitrokresols verwendet.

„Dr. *Herrmann Sprengel* hat im Jahre 1873 eine grosse Anzahl von Sprengmitteln angegeben, welche bis dahin unbekannt waren und der Eigenartigkeit ihrer Zusammensetzung wegen bedeutendes Aufsehen erregten. Er machte zwei Arten: flüssige und feste Explosivstoffe. Die flüssigen wurden im Allgemeinen in der Weise hergestellt, dass man Nitrokohlenwasserstoffe in Salpetersäure löste, und zwar hauptsächlich Nitrobenzol und Salpetersäure und Pikrinsäure und Salpetersäure. Diese Mischungen explodieren unter der Einwirkung eines Zündhütchens mit sehr bedeutender Kraft. *Sprengel* selbst hat diese flüssigen Explosivstoffe als unpraktisch erklärt, nichts destoweniger haben *Hellhoff* (für Hellhoffit) und *Turpin* (für Panklastit) später Patente genommen, welche im Wesentlichen auf die von *Sprengel* angegebenen Mischungen hinausgingen.

Man wollte die Erzeugung dieser Sprengstoffe erst am Verbrauchsorte vornehmen, also zwei an sich ungefährliche Sprengstoffe gesondert transportieren und durch blosse Vermischung an Ort und Stelle zu heftig wirkenden Explosivstoffen verwandeln. Als dagegen Einwendungen erhoben wurden, weil man immerhin die Belästigung der Arbeiter und die Gefahr für dieselben scheute, schlug man gläserne Gefässe oder Hülsen aus Bleiblech zur Aufnahme dieser Sprengmittel vor, und wenngleich die Wirkung derselben eine ganz entsprechende, mitunter sogar vorteilhafte war, so sind sie doch nie über das Versuchsstadium hinausgekommen und gegenwärtig ganz verschwunden.

Aehnliches geschah mit den festen oder neutralen Explosivstoffen, welche *Sprengel* angegeben hat. Bei denselben wendete er statt der Salpetersäure chlors. Kali als Sauerstoffträger an. Zu diesem Zwecke sollte das chlors. Kali mit Wasser angefeuchtet und sodann gepresst werden, wodurch ein poröser Kuchen entstand. Diesen sollte man in einen Kohlenwasserstoff oder Nitrokohlenwasserstoff eintauchen, z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol oder Petroleum. Auch diese sollten an Ort und Stelle erzeugt werden, keiner konnte sich jedoch auf dem Kontinente einbürgern. Nur in Amerika erzeugte man für die Sprengungen im Hafen von New-York und teilweise noch heute für grössere Arbeiten das sog. Rackarock, welches aus chlors. Kali und Nitrobenzol besteht, und das „Rackarock special“, welches zu Obigem noch einen Zusatz von 12—16 % Pikrinsäure enthält.“ *(Guttmann.)*

Aromatische Nitroverbindungen hat man auch zur Darstellung von „Sicherheitssprengstoffen“ verwendet, durch deren

Benutzung die Entzündungen schlagender Wetter und Kohlenstaubexplosionen vermieden werden sollen. So enthält Roburit aromatische Chlornitroverbindungen mit Salpeter, chlors. Kali u. dgl. gemengt, Bellit Dinitrobenzol oder Trinitronaphtalin mit Ammonnitrat, Securit: Dinitrobenzol, Ammonnitrat und Ammonoxalat, Ammonit (auch Grisounit, *Favier's* Pulver) Nitronaphtaline mit Natrium-, bezw. Ammonnitrat. Doch finden als Sicherheitssprengmittel auch andere Gemenge Verwendung: Während Pulver und ähnliche Explosivstoffe leicht die Wetter entzünden, bieten die hochexplosiven Stoffe (Dynamit, Gelatinedynamite) grössere Sicherheit, sind aber doch noch nicht verlässig genug. Nach einem Berichte von *Mallard* und *Le Chatelier* zünden Explosivstoffe erst dann Grubengasluftgemische, wenn ihre eigene, bei der Explosion entwickelte Wärme 2200° überschreitet. Gemenge von Dynamit mit Krystallsoda (s. pag. 893) oder Glaubersalz etc. zünden nicht, insbesondere aber seien Gemenge von Nitroglycerin oder Schiesswolle mit Ammonnitrat vorteilhaft. Die französische Regierung hat in Folge dessen Bergwerkspulver aus Schiessbaumwolle und Ammonnitrat in den Verkehr gebracht, bestehend aus

		für Gestein	für Kohlenflötze
Collodiumwolle	auf Trocken-	20	9,5
Ammonnitrat	gewicht berechnet	80	90,5.

Von sonstigen Sicherheitssprengstoffen seien noch erwähnt der Westphalit, eine Mischung von Harz und salpeters. Ammon.

Rauchschwaches Pulver. Die neuen sog. rauchlosen, richtiger rauchschwachen Pulver haben ihre Vorläufer in der *Lenk*schen Schiesswolle für Geschütze (vgl. pag. 875) und in *Schultze's* Pulver (vgl. pag. 889). „Die ersten Schritte in der Richtung des nach heutigen Begriffen als solches geltenden rauchlosen Pulvers haben *Reid* und *Johnson* mit ihrem E. C.-Pulver im Jahre 1882 gemacht. Nach ihnen kam das von *Judson* und *Borland* hergestellte J. B.-Pulver. Sie waren beide jedoch noch immer solche Pulver, welche die Schiessbaumwolle unverändert enthielten und sich von derselben nur äusserlich, d. i. in der Körnerform der Teilchen und in dem glatten Ueberzuge, welcher durch entsprechende Lösungsmittel hervorgerufen wurde, unterschieden. Erst von Herstellung des B.-Pulvers durch *Vieille* im Jahre 1886 datiert die heutige Industrie der rauchlosen Pulver. Im Allgemeinen lassen sich die bis jetzt bekannten rauchlosen Pulver in drei Klassen einteilen: Erstens solche, bei welchen lediglich Schiessbaumwolle, sei es sog. lösliche oder sog. unlösliche, verwendet wird, die durch irgend ein Lösungsmittel eine hornartige Struktur bekommen hat und sodann zu Blättchen

oder Schnüren umgestaltet wird; zweitens solche, bei welchen Nitroglycerin und Dinitrocellulose oder Trinitrocellulose mit oder ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels in eine solche hornartige Substanz verwandelt werden; und drittens solche, welche Nitroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe für sich oder in Verbindung mit Nitrocellulose enthalten." *(Guttmann.)*

Die Eigenschaften, welche rauchlose Pulver besitzen sollen, fasst *Guttmann* in Folgendem zusammen:

„Die rauchlosen Pulver werden je nach dem Zwecke, welchem sie zu dienen haben, einigermassen verschiedene Eigenschaften besitzen. Da sie zumeist aus hochexplosiven Stoffen hergestellt sind, so müssen solche Mittel angewendet werden, welche die Brisanz herabsetzen. Während jedoch für Geschützzwecke ein besonders langsam verbrennendes Pulver notwendig ist, um die Kraft nur allmählich zu entwickeln und ihr höchstes Mass erreichen zu lassen, wenn das Geschoss eben das Geschütz verlässt, so ist andererseits beim Jagdgewehre eine lebhafte Verbrennung wünschenswert, um den Schrotkörnern genügende Durchschlagfähigkeit und geringe Streuung zu geben. Damit soll Hand in Hand Entwicklung geringen Gasdruckes und möglichst hoher Anfangsgeschwindigkeit gehen. Die Pulver sollen ferner für militärische Zwecke eine bedeutende Kraft pro Gewichtseinheit entfalten, denn damit ist ein geringes Gewicht der Patronen und die Möglichkeit gegeben, dass der Soldat eine möglichst grosse Anzahl der letzteren mit sich tragen könne. Beim Jagdpulver dagegen ist es wünschenswert, dass das Pulver ein dem Schwarzpulver nahe kommendes Volumen besitze, weil beim grossen Kaliber der Jagdgewehre die Patronenhülse möglichst zur selben Höhe angefüllt werden soll, wie dies beim Schwarzpulver der Fall war, und weil dadurch ein Ueberladen der Patrone nicht einen solchen Grad von Gefahr für die Haltbarkeit des Laufes mit sich bringt, als dies bei Pulvern von hohem Volumgewichte der Fall wäre. Für Militärgewehre und Geschütze ist ferner eine grosse Rasanz der Flugbahn, d. i. ein möglichst geradliniger Schuss von hoher Wichtigkeit, denn hierdurch wird es dem Soldaten ermöglicht, ohne seine Zielvorrichtungen von Neuem richten zu müssen, auf wechselnde Entfernungen sicher zu schiessen.

Da eine vollkommene Abwesenheit von Rauch bei der Verbrennung des Pulvers nicht herbeizuführen ist, so muss auf eine möglichst geringe Rauchentwickelung hingezielt werden. Es ist jedoch von höchster Wichtigkeit, dass dessen Verbrennungsprodukte athembare Gase seien.

Auch der Rückstand des Pulvers erfordert besondere Aufmerksamkeit bei der Zusammensetzung. Die Beständigkeit des Pulvers bei ver-

schiedenen Temperaturen und bei längerem Lagern unter wechselnden Feuchtigkeitsverhältnissen und damit Hand in Hand geringe Veränderung der Schiessresultate und schliesslich ein gewisses Mass der Ungefährlichkeit bei der Handhabung und bei den wechselnden Zufällen des Krieges sind gleichfalls von grosser Wichtigkeit. Man sieht danach, dass die Herstellung eines den hochgestellten Ansprüchen der Neuzeit entsprechenden rauchlosen Pulvers durchaus nicht einfach oder leicht, wenngleich die Zusammensetzung der Pulver an sich nicht kompliziert ist."

Indem ich noch darauf verweise, dass die starke Rauchbildung bei dem alten Schwarzpulver auf die unverbrennlichen, mineralischen Bestandteile zurückzuführen ist (vgl. pag. 885), gehe ich im Anschluss an *Guttmann* (1895) zur Besprechung der bis jetzt bekannter gewordenen rauchlosen Pulver über.

Das E. C.-Pulver von *Reid* und *Johnson* (1882) besteht aus agglomerierter Nitrocellulose, das J. B.-Pulver von *Judson* und *Borland* aus sog. Dinitrocellulose, Baryum- und Kaliumnitrat; letzteres ist mit Campher imprägniert. Bei den eigentlichen Schiesswollpulvern scheint das erste im Jahre 1866 von *Vieille* hergestellte rauchlose Pulver aus Pikrinsäure und Schiesswolle bestanden zu haben. Dieses wurde jedoch sehr bald verlassen und das sog. B.-Pulver gewählt, welches lediglich aus Schiessbaumwolle besteht. Im Allgemeinen unterscheiden sich die reinen Schiesswollpulver nur mehr durch die Art der Erzeugung und die schliessliche Form. Wir haben zu unterscheiden: Blättchenpulver und gekörntes Pulver. Als Rohmaterialien für die Erzeugung der Blättchenpulver für Kriegszwecke dienen hauptsächlich sog. Trinitrocelluse und Essigäther oder Aceton; für Jagdpulver verwendet man meist Dinitrocellulose und als Lösungsmittel auch ein Gemenge von Aether und Alkohol. Die Nitrocellulose kommt in gepülptem Zustande und völlig entwässert zur Verwendung. Während man früher in Frankreich die Schiesswolle in flachen Ebonitgefässen in dünner Schicht ausgebreitet mit dem Lösungsmittel übergoss, verwendet man jetzt fast ausschliesslich Knetmaschinen. „Man füllt in die Maschine das zu behandelnde Quantum von Nitrocellulose und übergiesst mit der berechneten Menge des Lösungsmittels. Nach wenigen Umdrehungen hat das Lösungsmittel die Nitrocellulose so vollständig durchsetzt, dass die lösende Wirkung beginnt. Dieselbe wird durch das Kneten und Walken einzelner Partien zwischen Trogwand und Knetflügeln wesentlich unterstützt. Die Nitrocellulose selbst wird im Lösungsmittel fein verteilt und nach kurzer Zeit nimmt die Masse die Form eines Teiges an. Je nach der Löslichkeit der Nitrocellulose und nach der Menge

des angewendeten Lösungsmittels dauert die Knetoperation längere oder kürzere Zeit. Da die Wiedergewinnung des angewendeten Lösungsmittels aus dem fertigen Pulver bisher noch nicht in völlig befriedigender Weise gelungen ist, so trachtet man so wenig von dem Lösungsmittel als möglich zu verwenden und lieber etwas mehr Zeit zur Arbeit zu nehmen. Hierdurch dauert das Kneten einer Charge zwischen sechs und acht Stunden. Die Menge des in einer Operation bearbeiteten Pulvers beträgt zwischen 50 und 100 kg, doch ist kein Grund vorhanden, warum nicht auch grössere Mengen auf einmal behandelt werden sollen. In dem teigförmigen Zustande hat die Nitrocellulose sowohl durch das Lösungsmittel, wie durch den colloidalen Zustand ihre Explosivität vollständig eingebüsst, sie ist jedoch leicht brennbar und es muss deshalb entsprechende Vorsicht für die Abhaltung von Feuer und Licht gebraucht werden." Das aus der Knetmaschine kommende Pulver gelangt nun in Walzwerke, die den Teig zu Platten ausrollen; die vom Walzwerk kommenden Platten werden durch Schneidemaschinen zuerst zu Streifen und dann zu viereckigen Blättchen zerschnitten. (Runde Blättchen werden nur sehr selten gemacht und dann aus Schnüren geschnitten.) Die aus den Schneidemaschinen kommenden Blättchen enthalten noch eine geringe Menge des Lösungsmittels und werden deshalb meist getrocknet (bei etwa 40°). „Bei manchen Pulvern lässt man noch einen Teil des Lösungsmittels in demselben, um die Brisanz herabzumindern. Manchmal erreicht man dies auch dadurch, dass man dem Aceton etwas Alkohol beimengt. Bei gut hergestellten Pulvern und sorgfältiger Auswahl der Nitrocellulose ist das Zurücklassen von Spuren des Lösungsmittels schädlich, weil hiedurch das Pulver bei längerem Lagern an Brisanz zunimmt; dagegen setzt man die Brisanz der Pulver durch Polieren mit Graphit herab, was durch einfache Behandlung in einer Polirtrommel unter Zusatz von etwas feinem Graphit möglich ist. Von dieser Behandlung hat dann das Pulver eine silbergraue bis dunkelgraue Farbe. Manchmal werden die Pulver auch zur Erhöhung ihrer Stabilität gegen Wärme, sowie zur Erzielung gleichmässiger Färbung mit Anilin gefärbt. Blättchenpulver aus Schiessbaumwolle werden vielfach erzeugt, so das deutsche, französische, österreich-ungarische und schweizerische Gewehrpulver u. s. w." Gekörntes Pulver von *Wolff & Cie.* in Walsrode, für Jagdzwecke, wird dadurch erzeugt, dass Nitrocellulose in der Knetmaschine in Essigäther gelöst, dann in der Maschine Wasser zugegeben und Dampf eingeleitet wird.

Von Pulvern aus Nitroglycerin und Nitrocellulose sind vier bekannt geworden; das eine, das *Nobel*'sche Ballistit, hat als

Basis lösliche, das andere, das Cordit, unlösliche Schiessbaumwolle; das dritte, das Amberit, enthält ein Gemenge beider Gattungen von Schiesswolle, und das vierte, Leonard's Pulver, enthält auch nicht nitrierte organische Bestandteile. Das Ballistit, aus etwa gleichen Mengen Collodiumwolle und Nitroglycerin bestehend, z. B. wurde nach *Nobel* durch inniges Mischen von Nitroglycerin und Collodiumwolle, Entfernen des überschüssigen Nitroglycerins, Erwärmen des zurückbleibenden Kuchens auf 60—90° dargestellt. Die Masse wurde gewalzt; zur Erhöhung der Stabilität wurde etwas Campher zugegeben. Jetzt wird es nach einem von *Lundholm* und *Sayers* gegebenen Verfahren erzeugt. „Zu diesem Zwecke kommen Nitroglycerin und Collodiumwolle in heisses Wasser und werden daselbst mit Luft gerührt, doch genügt es auch, die Bestandteile in Wasser zu geben, dasselbe auf einer Temperatur von etwa 60° zu erhalten und einige Tage lang stehen zu lassen, wobei häufiges Umrühren die Gelatinierung beschleunigt. Das so vermischte Pulver wird durch Auspressen von dem grössten Teile des Wassers befreit und kommt sodann in ein mit Dampf geheiztes Walzwerk, dessen Temperatur zwischen 50 und 60° gehalten wird. Indem der Teig wiederholt durch das Walzwerk geht, erfolgt durch die gleichzeitige Pressung und Erwärmung desselben vollständige Auflösung der Nitrocellulose im Nitroglycerin und zu gleicher Zeit ein blasenfreies, homogenes Blatt, während das Wasser teils mechanisch, teils durch Verdampfung entfernt wird. Die fertigen Blätter werden in Schneidemaschinen zu Blättchen zerschnitten. — Das Ballistit hat ein lichtbraunes bis chokoladenfarbenes Aussehen und eine Dichte von ungefähr 1,6. Es fühlt sich wie Kautschuk an und lässt sich mit dem Messer leicht schneiden. Gegen Feuchtigkeit ist es im Allgemeinen unempfindlich und nass gewordenes Pulver lässt sich ohne Weiteres trocknen."

Zu den Pulvern aus Nitrocellulose und Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gehören Indurit (= *Munroe's* Pulver), Du-Pontpulver, Pulver der Smokeless Powder Compagny und Plastomenit. Auch andere rauchlose Pulver sind bekannt; so bringt die französische Regierung eine Poudre pyroxylée (aus Schiesswolle, Baryum- und Kaliumnitrat) und J-Pulver (Schiessbaumwolle mit Ammoniumbichromat), beide für Jagdzwecke, in den Handel.

Knallquecksilber. Zu den brisantesten Sprengstoffen gehört das 1799 von *Howard* entdeckte Knallquecksilber. Seine chemische Formel ist $C^2N^2O^2Hg$; man betrachtete es früher als das Mercurisalz der mit der Cyansäure polymeren Knallsäure $C^2N^2O^2H^2$. Die Formel der Knall-

säure ist nach neueren Untersuchungen CNOH, resp. C = N — OH, die des Knallquecksilbers also $(CNO)^2Hg$. Dargestellt wird das Knallquecksilber durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol und Quecksilbernitrat. Man löst z. B. bei Darstellung im Grossen 1 T. Quecksilber in 1 T. Salpetersäure von 40° B. (1,383 sp. Gew.) und giebt die Lösung in einen Glasballon, der 10 T. Alkohol enthält. Mit diesem Ballon ist eine Reihe von in einem Wassertroge stehenden Tourilles verbunden und von dem letzten Tourille führt ein Rohr in einen Schornstein oder in einen Kondensationsturm. Nach einiger Zeit beginnt die Reaktion, welche anfangs sich nur durch eine schwache Gasentwickelung bemerkbar macht. Bald jedoch gerät die Flüssigkeit ins Sieden und unter starkem Schäumen entweichen zuerst weisse Dämpfe von Kohlensäure, Salpeteräther, Essigäther u. s. w., sodann rote Dämpfe von Stickoxyd. Die Reaktion dauert ¼ Stunde, nach welcher Zeit sich das Knallquecksilber in kleinen, schwach grau gefärbten Nadeln abscheidet. Der Inhalt des Glasballons wird auf ein Filter gebracht, welche aus einem auf einem Holzgestelle ruhenden, mit Leinwand benagelten Holzrahmen besteht. Auf diesem Filter wird es 10—12 mal mit Wasser gewaschen, bis es auf Lackmus keine Rötung mehr zeigt. Man stellt die Filter sodann an die Luft und lässt sie vor Sonnenlicht geschützt trocknen (auf 10—15 % Feuchtigkeit herab). Die Ausbeute beträgt etwa 125 T. Knallquecksilber auf 100 T. Quecksilber (theoretisch 142 T.). Die in den Tourilles kondensierte Flüssigkeit wird mit gelöschtem Kalk neutralisiert und im Wasserbad abdestilliert. Man erhält eine an Aldehyd reiche ätherische Flüssigkeit, die man teilweise an Stelle von Alkohol wieder verwenden kann.

Das Knallquecksilber kann durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt werden; es krystallisiert in weissen Nadeln. Durch mässigen Schlag, sowie Reibung mit harten Körpern detoniert es unter rötlicher Lichterscheinung; es zersetzt sich dabei fast momentan in Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf. Erhitzt man es langsam, so explodiert es bei 187° (200°). Durch Feuchtigkeit wird die Explosivität geschwächt, soll sogar ganz aufgehoben werden.

Verwendet wird das Knallquecksilber zum Füllen der Zündhütchen, in der Regel gemischt mit brennbaren Körpern resp. Gemischen, wie Schiesspulver, chlors. Kali oder Salpeter gemengt mit Schwefel, Schwefelantimon u. s. w. „Diese Zusätze sollen dazu dienen, den Zersetzungsprozess zu verlangsamen, also die Wirkung desselben nachhaltiger zu gestalten, und namentlich das Volumen der Verbrennungs-

gase zu vergrössern. So wird eine längere Stichflamme erzielt, welche tiefer in die Zwischenräume des zu entzündenden Pulvers eindringt und die Entzündung der Ladung sicherer und vollständiger herbeiführt." Auch für Flaubertpatronen findet es Verwendung. Das dem Knallquecksilber analoge, noch explosivere Knallsilber findet für Knallerbsen, Knallbonbons u. s. f. Anwendung.

Litteratur: *Guttmann,* Industrie der Explosivstoffe. *(Bolley.)* — *Böckmann,* Die explosiven Stoffe, ihre Geschichte, Fabrikation etc.

TROCKNE DESTILLATION DER STEINKOHLEN.

Einleitung. Unterwirft man Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz der trocknen Destillation, d. h. erhitzt sie bei Luftabschluss bis zur Zersetzung, so erhält man als festen Rückstand die Koks (Steinkohlen-, Braunkohlen- und Torfkoks, Holzkohle), dann permanente Gase und kondensierbare Destillate; die kondensierbaren Destillate sondern sich meist in zwei Schichten, eine wässerige Flüssigkeit (Gaswasser = Ammoniakwasser bei Steinkohlen, rohen Holzessig bei Holz) und eine ölige, dickflüssige Schicht, den Teer.

Während nun die Koks stets wesentlich aus Kohlenstoff bestehen, also einander bezüglich der Zusammensetzung ziemlich ähnlich sind (vgl. pag. 25), auch die Gase noch ziemlich unter einander übereinstimmen, zeigen die wässerigen und teerigen Destillate grosse Verschiedenheit nach der Natur des der trocknen Destillation unterworfenen Rohmaterials. In den wässerigen Destillaten der stickstoffhaltigen, sauerstoffarmen Steinkohlen, haben wir, wie früher (pag. 604) besprochen, hauptsächlich Ammoniaksalze; in den analogen Teilen der Holzdestillate überwiegen in Folge des grossen Sauerstoffgehaltes des Holzes sauerstoffhaltige Körper (Methylalkohol, Aceton, Holzessig, Phenole). Die wässerigen Destillate von Braunkohlen und Torf stehen in der Mitte. Aehnliche Verschiedenheiten finden wir bei den Teeren: Holzteer besteht aus Phenolen, Torf- und Braunkohlenteer vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; im Steinkohlenteer überwiegen die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Spielt hiebei die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff) ihre

Rolle, so ist auch die Temperatur, bei der destilliert wird und meist destilliert werden muss, von Einfluss. Es entstehen z. B. wohl zunächst Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, die dann unter Wasserstoffabspaltung in Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe und zuletzt durch Kondensation in aromatische Körper übergehen. Acetylen z. B. wird kondensiert zu Benzol $3C^2H^2 = C^6H^6$
und dieses mit weiterem Acetylen zu Naphtalin

$$C^6H^6 + 2C^2H^2 = C^{10}H^8 + H^2.$$

Man erhält bei niederer Temperatur mehr Fettkörper, bei höherer Temperatur mehr aromatische Verbindungen.

Hier soll zunächst die trockne Destillation der Steinkohlen besprochen werden. Da haben wir nun zwei verschiedene Industrien je nach dem zu erzielenden Hauptprodukt. Bei der Leuchtgasfabrikation sind die permanenten, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur nicht kondensierbaren Gase das Hauptprodukt, während das ammoniakhaltige Gaswasser, der Gasteer und die Koks Nebenprodukte sind. Bei der Kokerei dagegen sollen hauptsächlich gute Koks für metallurgische Zwecke erzielt werden; Gas, Ammoniak und Teer sind hier die Nebenprodukte.

Doch vorher einige historische Angaben! Die ältesten Nachrichten stammen aus dem 17. Jahrh., wo in England 1619 *Dud Dudley* versuchte, die aus Steinkohlen gewonnenen Koks zur Eisengewinnung zu benutzen. Dann folgen Angaben *Becher's*, der das Auftreten von Teer bemerkte und auch mit *Serle* 1681 ein Patent auf Gewinnung von Pech und Teer aus Steinkohle nahm. Später machte *Clayton* (1737—1738) Mitteilung über die Beschaffenheit der bei trockner Destillation entstehenden Produkte; er beobachtete ausser Koks und Teer auch die Bildung brennbarer Gase. Um die Mitte des 18. Jahrh. begann die Darstellung der Koks und ihre Verwendung bei der Eisengewinnung allgemeiner zu werden und da ist es, wie *Lunge* bemerkt, „im höchsten Grade beachtenswert, dass in diesem Kindheitsstadium der Koksfabrikation schon jenes Verfahren ausgeführt wurde, welches erst während der allerletzten Zeit wieder in den Vordergrund getreten ist, nämlich die Gewinnung von Teer“. So beschreibt *de Gensanne* eine Art von Muffelöfen zu Verkohlung von Kohle und Gewinnung von Teer (vielleicht von *Stauf* herrührend), die in Sulzbach bei Saarbrücken vor 1768 im Betrieb waren, und der *Earl of Dundonald* nahm 1781 ein Patent auf „ein Verfahren zur Extraktion oder Darstellung von Teer, Pech, flüchtigen Oelen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Koks aus Steinkohle“.

Die Gewinnung von Teer trat bei der Kokerei, als diese sich mehr ausbreitete, bald in den Hintergrund; man war der Ansicht, dass gute Koks für metallurgische Zwecke nur ohne Gewinnung der Nebenprodukte darstellbar seien, bis 1856 *Knab* mit seinem Ofen hervortrat, wie später ausführlicher gezeigt werden soll. Dagegen wurden bald bei der Leuchtgasfabrikation Teer und Ammoniakwasser als Nebenprodukte erhalten, deren Nutzbarmachung sich den Fabrikanten als notwendig erwies.

Der Gedanke, die bei der trocknen Destillation entstehenden Gase zur Beleuchtung zu benutzen, wurde gegen Ende des vorigen Jahrh. gleichzeitig von *Lebon* in Frankreich und *Murdoch* in England gefasst, und den ausdauernden Bemühungen des Letzteren ist es zu danken, dass die Leuchtgasbereitung bald im Grossen (zur Beleuchtung einzelner Etablissements) ausgeführt werden konnte. Dann folgte ihm in diesen Bemühungen sein Schüler *Samuel Clegg*, und die Apparate von *Murdoch* und *Clegg* zeigen schon fast ganz unsere heutige Anordnung. Die Einführung der Gasbeleuchtung für Strassen gelang erst dem Deutschen *Winzler* (einem auch unter dem angenommenen Namen *Winsor* bekannten Abenteurer), der die Gründung von Gasgesellschaften durchsetzte und es erreichte, dass 1813 die Westminsterbrücke zu London und 1814 das dortige Kirchspiel St. Margareth mit Gas beleuchtet wurde.

Leuchtgasbereitung.

Allgemeines. Unterwirft man S t e i n k o h l e behufs Leuchtgasgewinnung der trocknen Destillation, so erhält man viererlei: L e u c h t g a s, T e e r, A m m o n i a k w a s s e r und K o k s. Die in diesen vier Produkten enthaltenen Bestandteile sind in folgender Tabelle (nach *Drehschmidt*, bezw. *Ladenburg*, *Schultz* und *Lunge*) zusammengestellt.

I. Leuchtgas.

1. Leuchtende Bestandteile, Lichtgeber oder schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}: Aethan C^2H^6 und Homologe
	„ C^nH^{2n} : Aethylen C^2H^4 bis Butylen C^4H^8
	„ C^nH^{2n-2}: Acetylen C^2H^2 bis Penten C^5H^8
	„ C^nH^{2n-6} : Benzol C^6H^6, Toluol C^7H^8 und Homologe
	Styrol C^8H^8; Naphtalin $C^{10}H^8$; Thiophen C^4H^4S.

2. Lichtträger, verdünnende Bestandteile	Wasserstoff H^2 Methan CH^4 Kohlenoxyd CO.
3. Verunreinigende Bestandteile	Kohlensäure CO^2 Ammoniak NH^3 Cyanwasserstoff CNH; Cyanmethyl CH^3CN Schwefelwasserstoff H^2S Schwefelkohlenstoff CS^2; Kohlenoxysulfid COS Geschwefelte Kohlenwasserstoffe Phenylsenföl C^6H^5NCS Stickstoff N^2.

II. Teer.

1. Neutrale Verbindungen.

a. Kohlenwasserstoffe.

Fettkörper.

C^nH^{2n+2}: Pentan C^5H^{12} bis zu festen Paraffinieren.
C^nH^{2n} : Amylen C^5H^{10} bis Heptylen C^7H^{14}.
C^nH^{2n-2} : Crotonylen C^4H^6 und höhere Glieder.
C^nH^{2n-4} : Nonon C^9H^{14}.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

C^nH^{2n-6} : Benzol C^6H^6; Toluol C^7H^8; die drei Dimethylbenzole: Ortho-, Meta- und Paraxylol C^8H^{10}; die drei Trimethylbenzole: Pseudocumol, Mesitylen, Hemellithol C^9H^{12}; Durol und andere Tetramethylbenzole $C^{10}H^{14}$.
C^nH^{2n} : Additionsprodukte von Benzol etc.: Hexahydrobenzol etc.; Naphtene.
C^nH^{2n-8} : Styrol C^8H^8.
C^nH^{2n-10}: Inden C^9H^8; Acenaphten $C^{10}H^{10}$.
C^nH^{2n-12}: Naphtalin $C^{10}H^8$, dann Methyl- und Dimethylnaphtalin.
C^nH^{2n-14}: Diphenyl $C^{12}H^{10}$ und Methyldiphenyl.
C^nH^{2n-16}: Fluoren $C^{13}H^{10}$.
C^nH^{2n-18}: Anthracen, Phenanthren, Synanthren $C^{14}H^{10}$, Methylanthracen.

Ferner: Fluoranthen $C^{15}H^{10}$; Pseudanthracen $C^{16}H^{12}$; Pyren $C^{16}H^{10}$; Chrysen $C^{18}H^{12}$; Reten $C^{18}H^{18}$; Parachrysen (= Picen?) $C^{22}H^{24}$; Benzerythren (Triphenylbenzol) $C^{24}H^{18}$; Terpen $C^{10}H^{16}$.

b. Andere neutrale Körper.

Wasser H^2O.

Anthylalkohol (?) C^2H^6O.

Aceton (?) C^3H^6O; Methyläthylketon (?) C^4H^8O.

Cumaron C^8H^6O.

Schwefelkohlenstoff CS^2; wahrscheinlich Mercaptane.

Thiophen C^4H^4S; Thiotolen (= Methylthiophen); Thioxenol (Dimethylthiophen).

Cyanmethyl CH^3CN und Joscyanmethyl; Isocyanäthyl; Benzonitril $C^6H^5 . CN$.

Pyrrol C^4H^5N.

Carbazol $C^{12}H^9N$; Phenylnaphtylcarbazol $C^{16}H^{11}N$.

2. Säuren und Phenole.

Schwefelwasserstoff H^2S.

Kohlensäure CO^2.

Cyanwasserstoff CNH.

Essigsäure $C^2H^4O^2$ und Benzoesäure $C^7H^6O^2$ (aus den Nitrilen!).

Phenol (Carbolsäure) C^6H^6O; Meta-, Ortho- und Parakreosol C^7H^8O; Xylenol $C^8H^{10}O$; Naphtol $C^{10}H^8O$; Anthrol und Phenanthrol $C^{14}H^{10}O$.

α, β und γ Pyrokresol $C^{15}H^{14}O$.

3. Basen.

Ammoniak NH^3.

Anilin C^6H^7N.

Pyridin C^5H^5N; α, β und γ Picolin C^6H^7N; Lutidine C^7H^9N; Collidin $C^8H^{11}N$; Parvolin $C^9H^{13}N$; Coridin $C^{10}H^{15}N$; Rubidin $C^{11}H^{17}N$; Viridin $C^{12}H^{19}N$.

Chinolin und Isochinolin C^9H^7N; Chinaldin und Iridolin $C^{10}H^9N$; Cryptidin $C^{11}H^{11}N$.

Acridin $C^{13}H^9N$.

III. Gaswasser.

Hauptbestandteile: Einfach-, anderthalbfach- und doppeltkohlens. Ammonium; Schwefelammonium; Ammoniumsulfhydrat.

Nebenbestandteile: Chlorammonium; Cyanammonium; Rhodanammonium; Ferrocyanammonium; Ammoniumsulfat, -sulfit, -thiosulfat, -acetat; Ammoniak; Salze organischer Basen (Amine).

IV. Koks.

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Aschenbestandteile.

Hier interessiert uns zunächst das Leuchtgas; die Koks sind z. T. bereits besprochen (vgl. pag. 26) und werden noch eingehender im nächsten Abschnitte behandelt werden; bezüglich des Ammoniakwassers ist pag. 604 ff. zu vergleichen; vom Teer wird in dem späteren Kapitel über organische Farbstoffe die Rede sein.

Das Leuchtgas enthält, wie wir der Tabelle entnehmen können, drei Gruppen von Bestandteilen: Lichtgeber, Lichtträger und verunreinigende Teile. Die Lichtgeber, die schweren und besonders die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sind es, die in der Flamme Kohlenstoff abscheiden, der durch sein Glühen das Leuchten bewirkt, wie im Abschnitte „Leuchtstoffe, Beleuchtung" besprochen, die also mit leuchtender Flamme brennen. Die Lichtträger leuchten beim Verbrennen nicht, liefern aber Wärme, tragen also nur indirekt durch Erhitzung des von den Lichtgebern gelieferten Kohlenstoffs zum Leuchten bei. Die verunreinigenden Bestandteile sind direkt schädlich und müssen vor der Benutzung des Gases soweit möglich entfernt werden.

Zusammensetzung und Menge des Gases, wie auch der übrigen Destillate und der Koks schwanken nach Rohmaterial, Temperatur, Erhitzungsdauer und Druck in den Retorten.

Bezüglich der zu verwendenden Kohlen kommt (vgl. auch pag. 19 ff.) nach Versuchen von *Sainte Claire Deville* und von *Bunte* besonders der Sauerstoffgehalt der Kohle, weniger der relativ konstante Wasserstoffgehalt in Betracht. *Deville*, der 59 verschiedene Kohlensorten in dieser Richtung prüfte, teilt dieselben nach dem Sauerstoffgehalte der Kohlensubstanz in 5 Typen mit I 5—6,5; II 6,5—7,5; III 7,5—9; IV 9—11 und V 11—12 %; der Typus III umfasst die Kohlen, die sich am besten zur Gasdarstellung eignen; sie liefern Gas von genügender Leuchtkraft und gleichzeitig gute Koks. Typen I und II geben gute Koks und armes, nicht stark leuchtendes Gas, IV und V reiches Gas und schlechte Koks. Letztere Typen finden meist als Zusatzkohle Verwendung. Auch *Bunte* fand, dass der Sauerstoffgehalt eine wesentliche Rolle spiele, wenn er auch einzelne Abweichungen von *Deville*'s typischen Zahlen konstatierte.

Dass die Beschaffenheit des Rohmaterials von grossem Einflusse auf die Zusammensetzung des Leuchtgases ist, zeigt folgende Zusammenstellung (nach *Muspratt!*), in der neben Steinkohlengas auch Gase aus Holz, Torf, Petroleum und Schieferöl berücksichtigt sind.

	Schwere Kohlenw.	Methan	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Kohlensäure	Stickstoff	Spez. Gew.	Analytiker
1. Holzgas, rohes . .	7,93	25,32	28,21	13,53	25,01	—	—	*Pettenkofer*
2. „ gereinigtes	10,57	33,76	37,62	18,05	—	—	—	„
3. Torfgas	9,52	42,65	20,33	27,50	—	—	—	*Reissig*
4. „	13,16	33,00	18,34	35,18	—	0,32	—	„
5. Gewöhnliche .	3,87	32,87	12,89	50,05	0,32	—	0,4152	*Frankland*
6. Kohlen .	3,05	41,50	7,32	47,60	0,53	—	0,4082	„
7. (Newcastle .	3,56	35,28	7,40	51,24	0,28	2,24	0,3761	„
8. Pelton) .	3,53	35,25	8,95	51,81	—	0,46	0,3916	„
9. Hulton Cannel . .	5,50	40,12	8,23	45,74	0,41	—	0,4353	„
10. Wigan „ . .	10,81	41,99	10,07	35,94	1,19	—	0,5186	„
11. Boghead „ . .	24,50	58,38	6,58	10,54	—	—	0,6941	„
12. Petroleumgas, unger.	26,48	40,50	17,07	12,75	3,01	0,22	—	*Silberschmidt*
13. „ ger. .	27,18	41,31	17,47	13,26	—	0,52	—	„
14. Schieferölgas . . .	25,30	64,80	6,65	3,05	0,20	Spur	—	*Reissig*

Holz, Torf und Cannelkohlen liefern Gase mit vielen schweren Kohlenwasserstoffen, bei den gewöhnlichen Steinkohlen treten diese mehr zurück und Wasserstoff ist im Gase in grösserer Menge vorhanden. Verwendet werden bei uns in Deutschland Saarkohlen, westfälische und oberschlesische Kohlen etc., denen man eventuell Cannelkohle, Blattelkohle etc. zuschlägt.

Bezüglich des Einflusses der Vergasungstemperatur auf Gasausbeute und Beschaffenheit des Gases seien (nach *Muspratt*) die von *Wright* mit Kohlen von Newcastle erhaltenen Resultate angeführt:

Vergasungstemperatur	Dunkelrotglut	Hitze gesteigert	Noch mehr gesteigert	Hellorangeglut
Gasausbeute pro Tonne Kohle, cbf. engl.	8250	9692	10821	12006
„ „ „ „ cbm	233,6	274,5	306,4	339,5
Leuchtkraft in engl. Kerzen bei 5 cbf. Consum pro Stunde	20,5	17,8	16,75	15,60
Leuchtkraft pro Tonne Kohle . . .	33950	34510	36140	37460
Zusammensetzung des Gases:	Vol. Proz.	Vol. Proz.		Vol. Proz.
Wasserstoff	38,09	43,77		48,02
Kohlenoxyd	8,72	12,50		13,96
Methan	42,72	34,50		30,70
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	7,55	5,83		4,51
Stickstoff	2,92	3,40		2,81

Es nimmt mit höherer Vergasungstemperatur der Gehalt an Methan und schweren Kohlenwasserstoffen, also auch die Leuchtkraft ab, dagegen das Gasvolum in dem Masse zu, dass trotzdem mehr Leuchteinheiten pro Tonne erhalten werden. Auch über den Einfluss der

Temperatur auf die Teermenge hat *Wright* Versuche angestellt, die später Berücksichtigung finden werden.

Betreffs des Einflusses der Zeitdauer der Erhitzung und den Verlauf der Vergasung seien einige Versuche *Schilling's* angeführt.

Bezeichnung der Kohlen.	Volumprozente der Gesamtausbeute nach n Stunden				
	1	2	3	4	5
Westfälische Kohle, Hibernia Flötz 4 . .	33,48	23,72	20,09	16,79	5,92
Saarkohle, Heinitz	36,58	29,42	20,24	12,67	1,09
Sächs. Kohle, Bürgergewerkschaft Zwickau	34,85	36,59	23,86	4,70	—
Schlesische Kohle, Glückhilfgrube	37,09	30,21	20,97	10,48	1,25
Böhmische Kohle, Plattenkohle	35,23	33,93	23,28	7,56	—
Englische Kohle, Old Pelton Main . . .	26,45	20,09	22,68	21,18	9,60
„ „ Lesmahago Cannel . . .	42,00	35,30	19,88	3,82	—
„ „ Boghead	39,47	39,31	18,50	2,72	—

Bei Plattenkohle (Blattelk.), Cannel- und Bogheadkohle war die Destillation nach 4 Stunden beendigt, bei den gewöhnlichen Gaskohlen meist erst nach 5 Stunden. Am Anfange ist die Gasentwickelung am stärksten (auch Teer und Gaswasser entwickeln sich im Anfange am stärksten). „Die starke Gasentwickelung im Anfange der Destillationsperiode, sowie das Einbringen der kalten Kohle bedingt eine niedrige Temperatur in der Retorte zu dieser Zeit. Mit der Zeitdauer der Erhitzung lässt die Gasentwickelung nach und es steigt die Temperatur. Die aus dem Innern der Kohlenmasse entwickelten gasförmigen Produkte kommen mit den hoch erhitzten äusseren schon entgasten Kohlenpartien und den heissen Retortenwänden längere Zeit als vorher in Berührung, und unterliegen daher einer tiefer greifenden Zersetzung, als die im Anfange entwickelten Produkte. Die die Leuchtkraft des Gases bedingenden schweren Kohlenwasserstoffe werden im Sinne der von *Berthelot* erläuterten Reaktion gespalten in noch höher kondensierte, wenig flüchtige, namentlich Naphtalin, und in Wasserstoff oder schliesslich in Kohlenstoff und Wasserstoff. Das in der letzten Zeit der Destillation gewonnene Gas hat daher eine geringere Leuchtkraft als das zuerst erhaltene; namentlich findet dies statt bei den stark backenden Kohlen. Die Dauer der Erhitzung darf deshalb auch nicht bis zur vollständigen Entgasung der Kohlen ausgedehnt werden. Der Wert des so verloren gehenden Gases ist aber verschwindend gegen die Zeit- und Brennmaterialverluste, die zur völligen Austreibung der flüchtigen Bestandteile erforderlich sein würden." *(Drehschmidt.)*

Was schliesslich den Einfluss des Gasdrucks in der Retorte

betrifft, so äussert sich *Drehschmidt* folgendermassen: „Wird das Gas in der Retorte unter hohem Druck entwickelt, so verweilt dasselbe länger in der Retorte, kommt länger mit den heissen Retortenwänden in Berührung und unterliegt Zersetzungen, welche ihren Ausdruck finden in der starken Graphitablagerung auf den Retortenwänden. Ausserdem wird bei niederem Drucke leichter und daher mehr Gas entwickelt, als bei hohem Drucke, ähnlich wie bei der Destillation von Flüssigkeiten bei verschiedenem Drucke. Eine hohe Spannung der Dämpfe in der Retorte verringert daher die Gasausbeute sowohl der Qualität wie der Quantität nach." Man saugt deshalb das Gas aus den Retorten durch Exhaustoren ab und reguliert den Druck so, dass das Gas beim Atmosphärendruck abzieht und nur den Druck der Steigröhren in der Vorlage (etwa 30 mm Wasser) zu überwinden hat.

Die Vergasungsergebnisse der Praxis ergeben sich aus einer Zusammenstellung der Betriebsergebnisse 1891—92 von 67 deutschen Gasanstalten für eigentliche Gaskohlen unter Ausschluss von Zusatzkohlen.

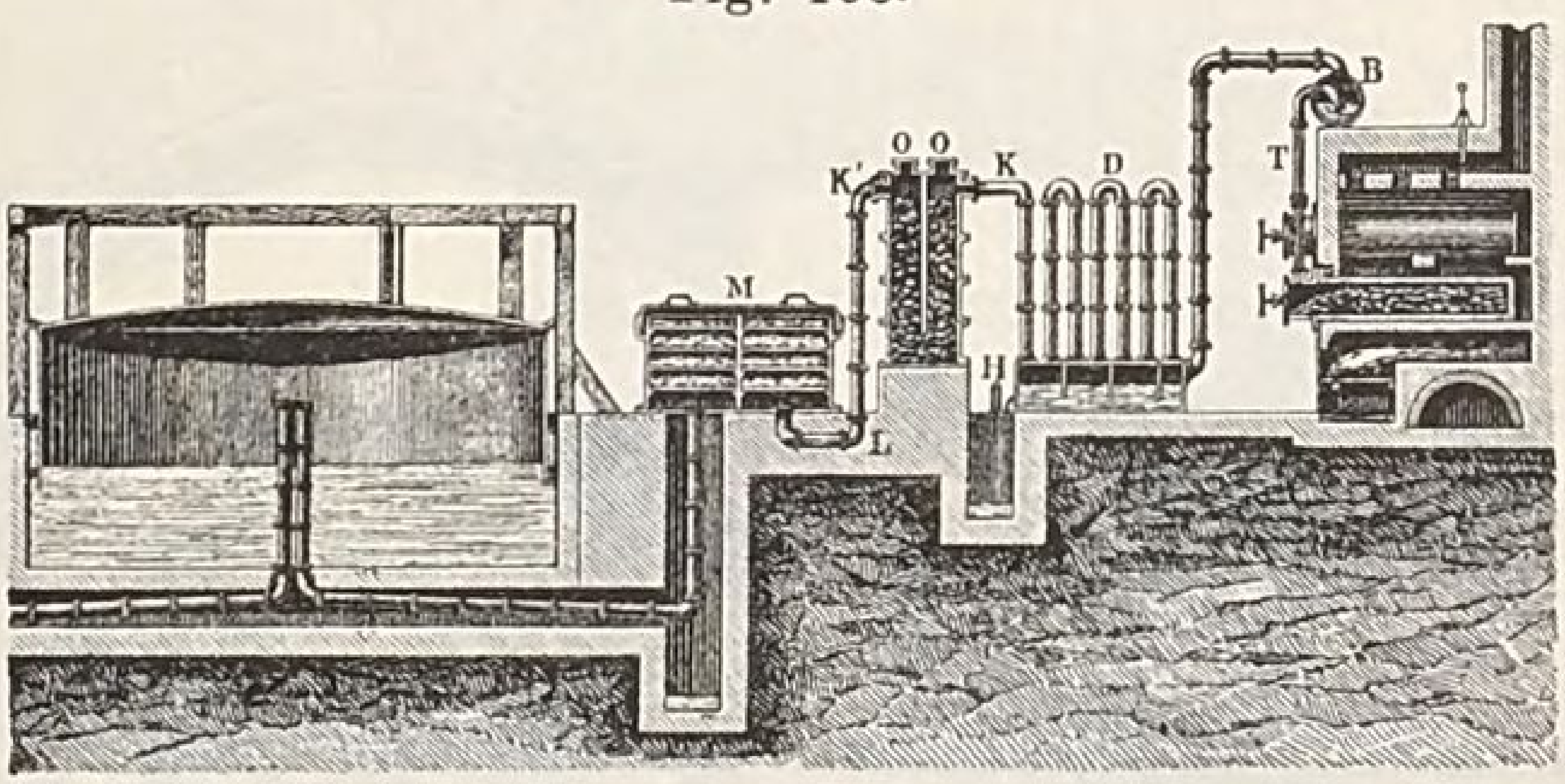
100 kg Kohlen geben	Gas cbm	Koks kg	Teer kg
Westfälische Kohlen	24,8—31,9	59,1—76,0	3,4—5,5
	28,6	66,0	4,4
Saarbrücker "	26,1—31,3	60,0—71,0	4,8—6,9
	29,5	64,9	5,9
Schlesische "	24,9—31,2	59,5—74,1	3,8—6,0
	28,3	65,9	4,9
Zwickauer "	26,4—29,5	54,2—57,6	4,7—6,3
	27,64	55,3	5,6
Englische "	26,4—30,8	64,7—73,1	4,0—5,9
	28,6	68,5	4,8

Die Menge der zur Leuchtgasbereitung verbrauchten Steinkohlen schätzt *Schultz* für Deutschland (ca. 500 öffentliche Gasanstalten) auf 2 Mill. Tonnen, für England auf 9 Mill. London verbraucht so viel Leuchtgas als Deutschland zusammen. Auf den Kopf der Bevölkerung kommen in Deutschland 10 cbm, Frankreich 16 cbm, England 70 cbm, London 139 cbm Gas. Die Befürchtung, dass die Einführung der elektrischen Beleuchtung die Gasindustrie schädigen würde, hat sich nicht bestätigt; es ist das Lichtbedürfnis durch Gewöhnung an intensivere Beleuchtung gestiegen. (Bezüglich der Verwendung des Gases zur Beleuchtung vgl. pag. 77 ff.)

Die Untersuchung des Gases erstreckt sich auf Bestimmung des spez. Gewichtes (mit dem *Bunsen-Schilling*'schen Apparate oder der *Lux*'schen Gaswage), dann gasanalytische Ermittelung der Bestandteile, Prüfung auf verunreinigende Bestandteile und photometrische Ermittelung der Leuchtkraft (vgl. pag. 82).

Indem wir nun zur Besprechung der Darstellung des Steinkohlengases übergehen, haben wir zu besprechen: 1) Die Destillation der Kohlen; 2) die Kondensation der öligen und wässerigen Destillate; 3) das Waschen und 4) das Reinigen des Gases. Vorher sei noch in Fig. 168 *(Schultz, Chemie des Steinkohlenteers)* die ganze Anlage einer Leuchtgasfabrik mit Retorten, Hydraulik B, Konden-

Fig. 168.

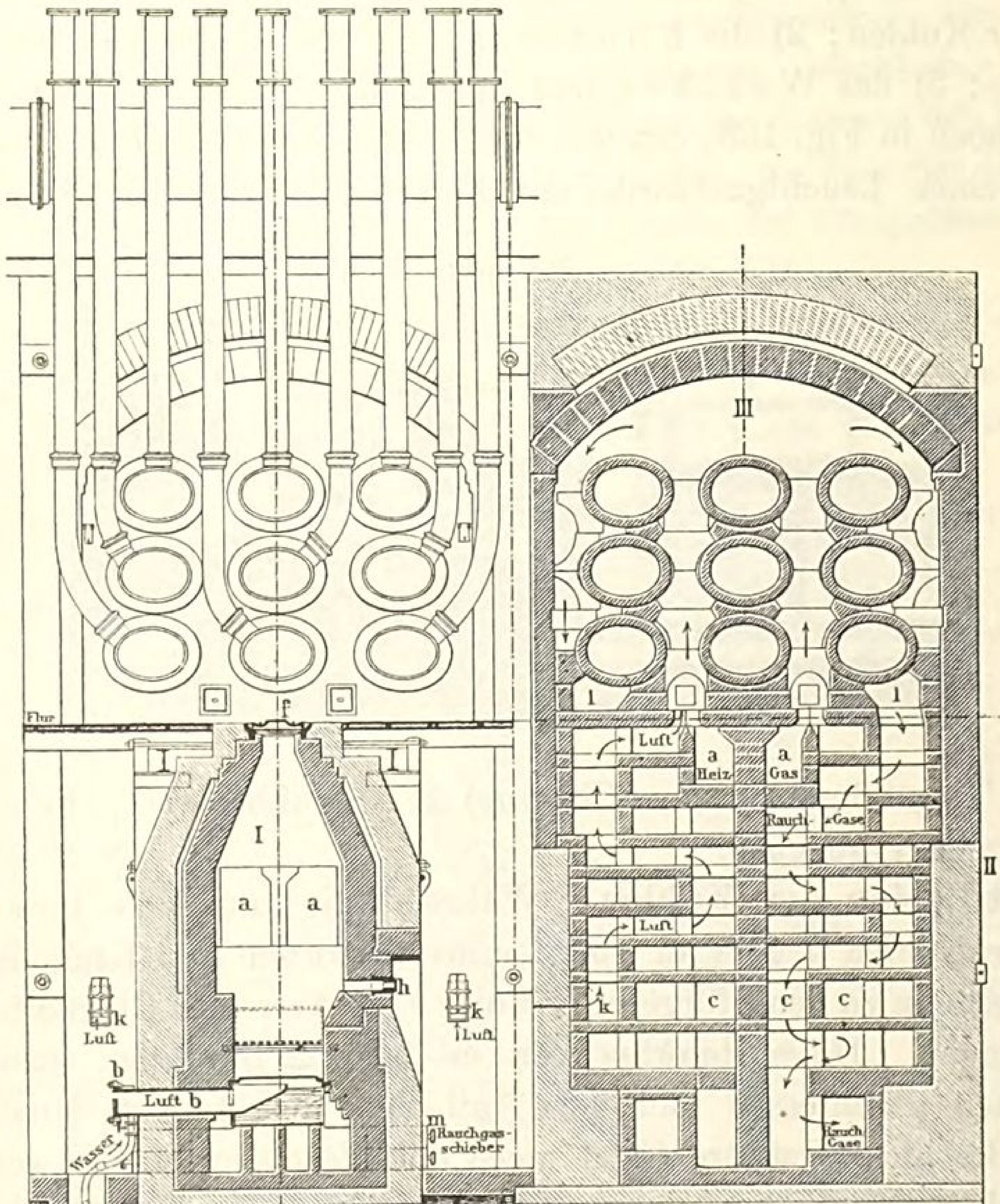


sator D, Teerabflussrohr (zur Cisterne) H, Scrubber O O, Reiniger M und Gasometer gegeben.

Destillation der Kohlen. Während die trockne Destillation der Kohlen früher in gusseisernen Retorten stattfand, ist man jetzt allgemein zu den billigeren Thonretorten (aus Chamottemasse) übergegangen. Diese Retorten von ei- oder ⌓ förmigem Querschnitt sind hinten geschlossen und vorn mit dem gusseisernen Mundstücke und der Beschickungsthüre (jetzt meist mit *Morton*verschluss) versehen; das Mundstück hat oben einen offenen Stutzen zum Gasaustritt. Eine Anzahl solcher Retorten sind meist horizontal in einen gemeinschaftlichen Ofen eingemauert (doch hat man in neuerer Zeit auch geneigte eingemauerte Retorten versuchsweise in Betrieb genommen). Das Mundstück ragt aus der Vorderseite des Ofens heraus; die Retorte selbst wird im Ofen auf beginnende Weissglut (12—1400°) erhitzt. Zur Heizung der Retorten werden verwendet die bei der Destillation hinterbleibenden Koks; gewöhnlich ist jetzt Gasfeuerung mit Regenerativ- oder Recuperationseinrichtung im Gebrauche. Man rechnet dabei auf 100 kg zu vergasende Kohlen etwa 15 kg Koks, gegen 25—40 kg bei Rostfeuerung.

Von den zahlreichen Gasöfen sei hier in Fig. 169; 170 *(Muspratt)* der sehr verbreitete und gerühmte M ü n c h e n e r O f e n (Generatorofen von *Schilling* und *Bunte*) abgebildet. *Schilling* beschreibt ihn folgendermassen: „Unter der Retortenhausflur liegt der an die Regeneration direkt angebaute Generator I. Die Regeneration II bildet den Unterbau

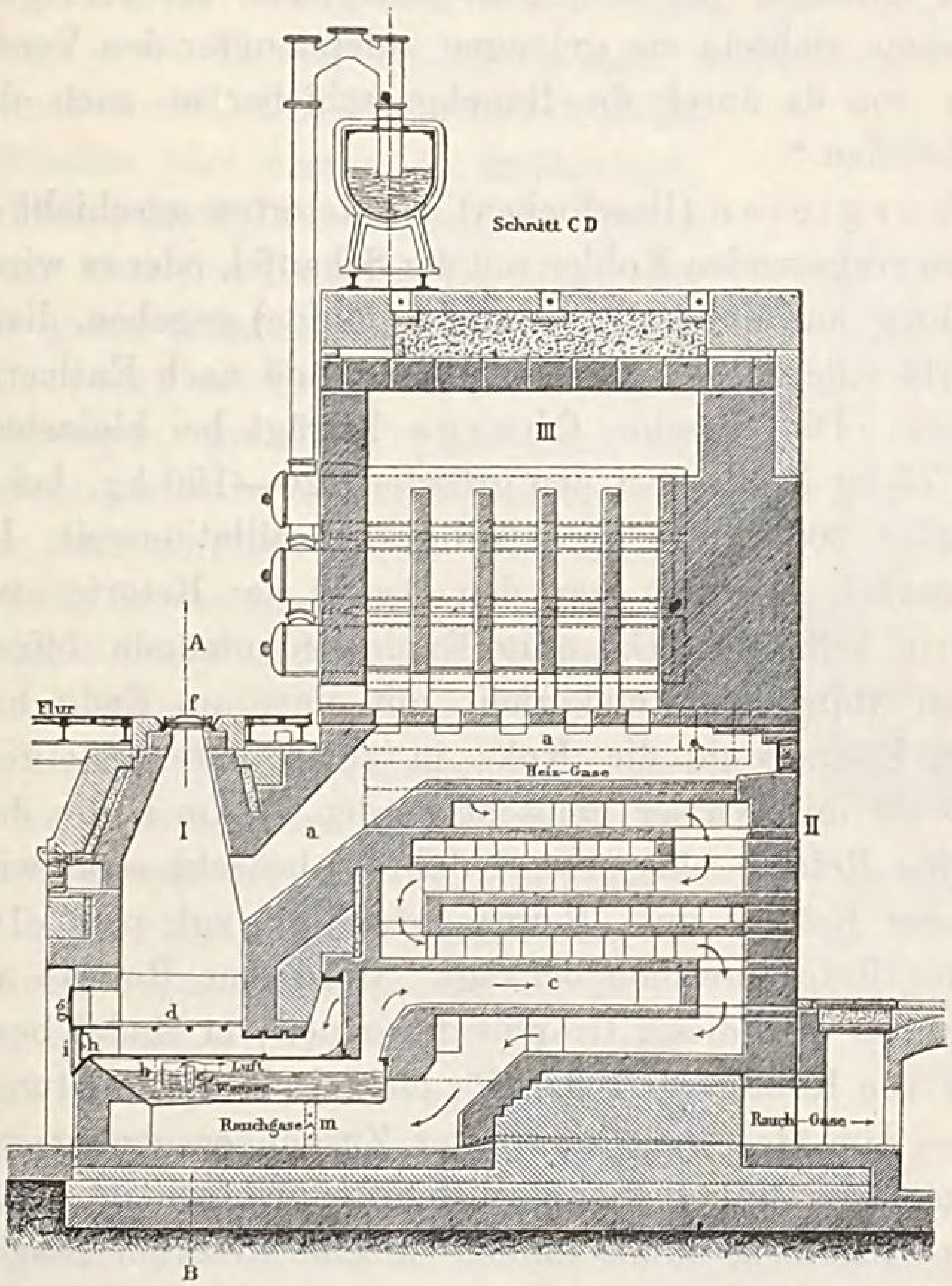
Fig. 169.



für den eigentlichen Ofenraum III, und ist durch horizontale Kanäle mit vertikal übereinander liegenden Trennungswänden gebildet, wodurch eine grosse Stabilität der Anordnung erzielt ist. Ueber der Flur liegt der Ofenraum III mit neun Retorten. Die Heizgase gehen vom Generator durch den schräg ansteigenden zweiteiligen Heizkanal a a zu den Verbrennungsschlitzen. Die Primärluft tritt durch den mit Regulierschieber versehenen gusseisernen Kanal b über dem Wasserspiegel in

den Verdampfungskasten ein, zieht mit dem Wasserdampf unter der Abdeckung des Kastens durch das hintere offene Ende in die Kanäle c der Regeneration, um zusammen vorgewärmt unter den gegen die Aussenluft abgeschlossenen Rost d zu gelangen. Das Wasser tritt durch den an b angegossenen gusseisernen Kanal e in den Verdampfungskasten. Der Wasserspiegel wird dadurch auf gleicher Höhe erhalten, dass der

Fig. 170.



Zufluss für eine ganze Ofenreihe gemeinsam aus einem kleinen mit Schwimmervorrichtung versehenen Wasserbehälter geschieht.

Der Generator wird am Fülldeckel f mit Koks beschickt, die Asche wird am unteren Mundstücke g ausgezogen, nachdem durch die seitlich am Generator angebrachten Dübel h ein provisorischer Rost eingeschoben wurde, welcher während des Putzens die Brennmaterialschicht zu tragen hat. Die Mundstücke g und i bleiben während des Betriebes dicht geschlossen.

Die Sekundärluft tritt an den Vorderseiten der Regeneration durch mehrere Kanalreihen nach aufwärts. Sie vereinigt sich, bis über die Entzündungstemperatur vorgewärmt, bei den Brennerschlitzen mit den aus aa kommenden Heizgasen zur Verbrennung.

Die Vorwärmung der Sekundärluft geschieht durch die Rauchgase, welche vom Ofenraume aus den Kanälen l in die Regeneratoren eintreten. Die Rauchgase durchziehen die Regeneration nach abwärts in horizontalen Kanälen, deren Anzahl sich nach der verfügbaren Tiefe der Kellerräume richtet; sie gelangen zuletzt unter den Verdampfungskasten, um von da durch die Rauchgasschieber m nach dem Feuerkanale abzuziehen."

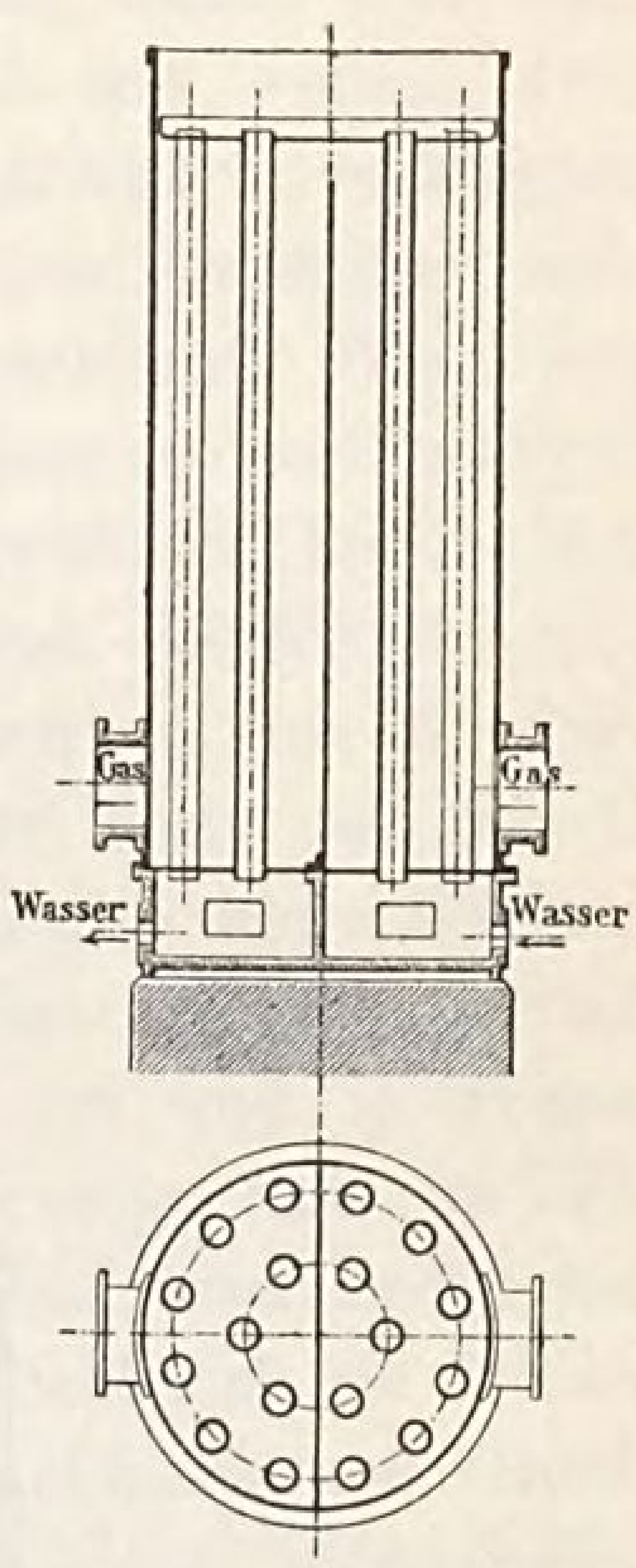
Das Chargieren (Beschicken) der Retorten geschieht durch Einwerfen der zu vergasenden Kohlen mit der Schaufel, oder es wird die ganze Retortenfüllung auf eine lange Schaufel (Mulde) gegeben, diese Schaufel in die Retorte eingeführt, dort umgedreht und nach Entleerung wieder herausgezogen. Die einzelne Charge beträgt bei kleinsten Retorten mindestens 75 kg Kohle, bei den grössten 120—150 kg, bei Generatorfeuerung selbst 200 kg bei vierstündiger Destillationszeit. Ist die Destillation beendet, so lüftet man den Deckel der Retorte etwas, damit sich das darin befindliche Gas ohne Explosion entzünde, öffnet den Verschluss dann vollständig und zieht mit einer am Ende hakenförmig gekrümmten Eisenstange die Koks in einen untergestellten eisernen Wagen, wo sie mit Wasser gelöscht werden. — Im Laufe der Destillationen — eine Retorte hält etwa 1 Jahr — bedeckt sich, wie erwähnt, das Innere der Retorte mit „Retortengraphit" (vgl. pag. 916), der zur Dichtung der Retortenwände beiträgt. Wird eine Retorte als untauglich beseitigt, so wird dieser Graphit gewonnen; er findet besonders zur Herstellung von Kohlenelectroden für elektrische Beleuchtung etc. Verwendung. — Um Gas von konstanter Zusammensetzung zu erzielen, vereinigt man gewöhnlich mehrere Retortengruppen in einem gemeinschaftlichen Ofenblock, damit immer einzelne Retorten frisch beschickt sind, wenn die andern nachlassen.

Kondensation der teerigen und wässerigen Destillate. Das aus den Retorten entweichende Gas enthält noch die mit dem vorhandenen Wasser kondensierbaren und die teerartigen Bestandteile, die durch Kühlung verflüssigt werden müssen; es ist insbesondere der Teer möglichst bald zu entfernen, damit nicht durch längere Berührung von Teer und Gas die Leuchtkraft des letzteren durch Entziehung der leichten Oele geschwächt werde. Die teerigen und wässerigen Kondensa-

tionsprodukte werden durch die Vorlage oder Hydraulik, die Kühler oder Kondensatoren und die Teerabscheider entfernt.

Die Vorlage oder Hydraulik (in Fig. 170 auf dem Gasofen im Querschnitt abgebildet) hat den Zweck, die aus der Retorte kommenden bereits verdichteten Kondensationsprodukte aufzunehmen und als hydraulischer Verschluss zu dienen, um beim Oeffnen der Retorte das Entweichen der Gase nach rückwärts zu verhindern. Aus den Retorten zieht das Gas in Steigrohren aufwärts, die durch Sattelrohre mit den in die Flüssigkeit der Vorlagen eintauchenden Tauchrohren verbunden sind. Die Hydraulik selbst ist ein cylindrisches oder besser ein ▭ förmiges, mit abschraubbarer Deckplatte versehenes weites Rohr, das quer über den Retortenöfen liegt und meist für die ganze Ofenreihe gemeinschaftlich ist. Die Ableitung der Produkte, der flüssigen und der gasförmigen, geschieht gewöhnlich am Ende der Vorlage entweder zusammen durch ein einziges Rohr oder getrennt durch zwei Rohre; in letzterem Falle ist das Gasableitungsrohr meist vom Deckel der Vorlage abgezweigt. Damit der Teer nicht zu lange in der Vorlage bleibt und sich verdickt, werden die abgeschiedenen Flüssigkeiten jetzt meist vom Boden der Vorlage aus entfernt, damit zuerst der spezifisch schwerere Teer abfliesst und nur eine dünne Schicht davon, dagegen hauptsächlich Ammoniakwasser übrig bleibt.

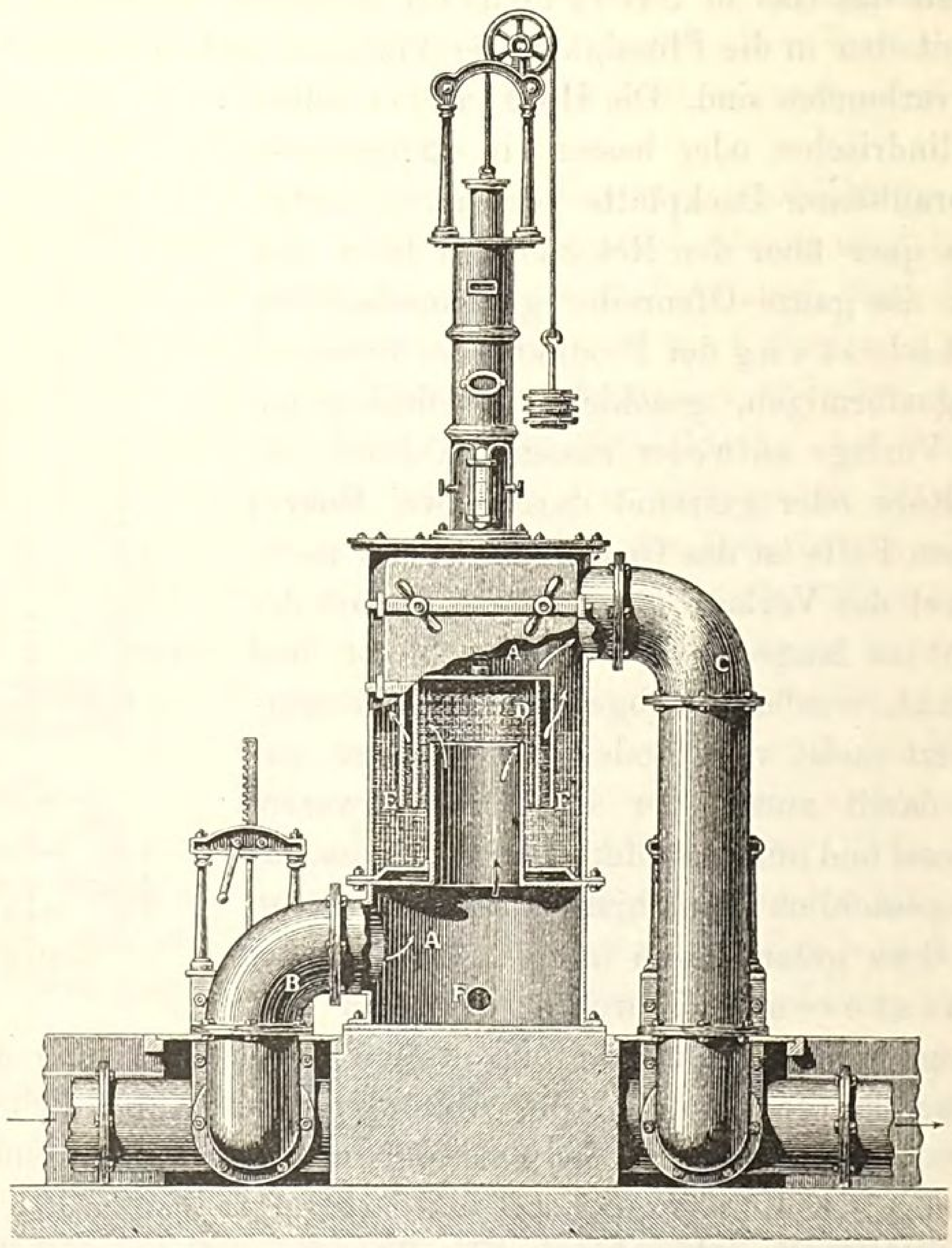
Fig. 171.



Das Gas gelangt nun in die Kühler oder Kondensatoren („Kondenser"), in der Abkühlung derselben und so Kondensation und Abscheidung der Teer- und Wasserdämpfe erfolgt. Die Abkühlung soll allmählich erfolgen und so weit gehen, dass in den nachfolgenden Apparaten keine weitere Abscheidung von Kondensationsprodukten erfolgt; namentlich soll die Abscheidung von Naphtalin im Stadtrohrnetze verhindert werden. Verwendet werden Luftkondensatoren (vgl. Fig. 168), stehende, unter einander verbundene gusseiserne Rohre, bei denen die Kühlung durch die Aussenluft erfolgt und bei denen die kondensierten Flüssigkeiten in den darunter befindlichen Kästen sich ansammeln, dann Kondensatoren mit Luft- und Wasserkühlung, von denen einer in Fig. 171 *(Muspratt)* abgebildet ist. Es sind meist stehende

schmiede- oder gusseiserne Cylinder, bis 1 m weit, innen mit 80 bis 150 mm weiten, von Wasser durchflossenen Röhren. Das Gas tritt bei der hier gezeichneten Konstruktion der Berlin-Anhaltischen Maschinenfabrik auf der einen Seite des durch eine Scheidewand in der Mitte geteilten Cylinders unten ein, umspült die vom Wasser gekühlten Röhren, steigt in der anderen Hälfte des Cylinders nach unten, von wo es

Fig. 172.



abströmt. Aehnlich ist der Weg des Wassers, wie aus der Figur ohne Weiteres ersichtlich.

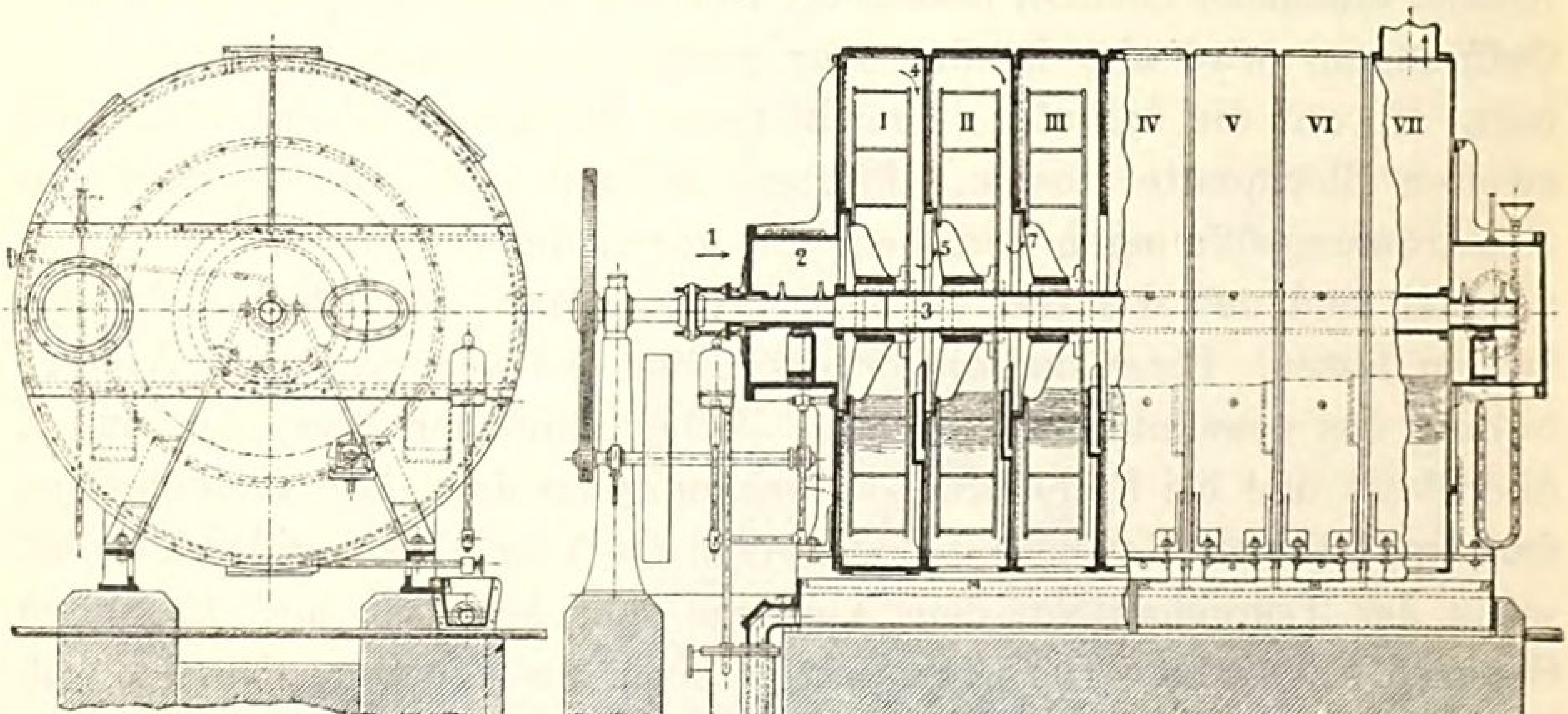
Die kondensierten Flüssigkeiten gehen nach dem Teerbassin, das Gas gelangt zu weiteren Reinigung noch in den T e e r s c h e i d e r, da in dem Kondenser nicht alle kondensierten Teer- und Wasserteilchen zur Abscheidung gelangen und deshalb von dem Gasstrome mit fortgeführt werden würden. Bei dem von *Audonin* und *Pelouze* konstruierten

Teerscheider (Fig. 172; *Muspratt*) muss das Gas auf seinem Wege von dem Eingangsrohre B zu dem Ausgangsrohre C eine im Raume A befindliche Glocke D durchdringen, die früher einen runden, jetzt aber, um besser auseinander genommen und gereinigt werden zu können, einen polygonalen, vier- oder achteckigen Querschnitt hat. Sie schwimmt in dem Teerabschluss E und ist oben an einer langen cylindrischen Glocke befestigt, die in den hydraulischen Verschluss G taucht und an einem über eine Rolle laufenden, am anderen Ende mit Gewichten beschwerten Seile angehängt ist. Die Glocke ist aus einem oder, wie in Deutschland, meist aus zwei Paaren von Blechtafeln zusammengesetzt. Die inneren Blechtafeln, auf die das Gas zunächst trifft, haben eine sehr grosse Anzahl feiner Durchbohrungen, die aus 1,5 mm weiten, drei Reihen bildenden Löchern bestehen. Das Gas durchdringt diese kleinen Oeffnungen, wird also in eine sehr grosse Zahl feiner Gasströme zerteilt, die auf die dahinter liegende feste, 25 mm entfernte Wand der zweiten Blechplatte stossen. Letztere ist mit grösseren rechteckigen Ausströmungsöffnungen versehen, die gegen die erwähnten Lochreihen versetzt sind und das Gas zu dem zweiten Paare von Blechtafeln gelangen lassen. Diese sind gleich beschaffen und bewirken eine Wiederholung des genannten Vorganges. Hiebei wird der Teer, der aus E überfliesst und bei F abläuft, so vollständig aus dem Gase abgeschieden, dass in 1000 cbm Gas bedeutend weniger als 1 kg Teer verbleibt, selbst wenn der Teergehalt vor dem Apparate sehr hoch ist und in weiten Grenzen schwankt. Der Apparat hat noch den Vorzug, dass er sich automatisch den durch die Verschiedenheit der Gasproduktion bedingten Druckschwankungen anpasst. Steigt der Druck, so hebt sich die Glocke mehr aus dem Teerverschlusse E und sinkt bei nachlassendem Druck wieder tiefer ein. An der mit einer dünnen Teerschicht überzogenen Wandung der Glocke bleiben die aufgeschleuderten Teertröpfchen hängen; da die Löcher und Schlitze der Glocke sich hiedurch immer verengen, muss von Zeit zu Zeit die Glocke gereinigt werden.

Waschen des Gases. Nachdem so das Gas vom Teer und einem Teile des Ammoniaks befreit ist, gelangt es zu den Waschapparaten, in denen hauptsächlich Ammoniak, aber auch zum Teil Schwefelwasserstoff und Kohlensäure durch Waschen des Gases mit Wasser (oder besser dünnem Gaswasser) entfernt werden. Die Waschapparate sind entweder eigentliche Gaswäscher, bei denen das Gas eine Flüssigkeitsschicht durchdringen muss, oder Waschapparate mit fein zerteilter Waschflüssigkeit (Scrubber). Bei den häufiger gebrauchten Scrubbern wird die feine Zerteilung des Wassers

entweder durch die Art des Ausströmens (z. B. aus Streudüsen) bedingt oder es benetzt das Wasser die Oberflächen zahlreicher fester oder beweglicher Einlagen. Einen älteren Scrubber mit festen Einlagen (Koks, über die Wasser herabrinnt und das durchziehende Gas wäscht), zeigt Fig. 168. Auch durchlochte Siebböden oder Horden hat man angeordnet. Einen Wäscher mit beweglichen Platten zeigt Fig. 173 *(Muspratt)*. Es ist dies der sehr verbreitete Standardwäscher von *Kirkham*, *Hulett* und *Chandler*. Derselbe hat in seiner neueren Bauart ein liegendes cylindrisches Gehäuse, das aus einzelnen abgedrehten, gusseisernen Platten zusammengesetzt ist. Durch die Mitte des Gehäuses geht eine an den Enden in leicht zugänglichen Lagern ruhende,

Fig. 173.



hohle, freitragende Welle (*Mannesmann*rohr; vgl. pag. 167), die ihren Antrieb durch Riemenbetrieb oder eine mit dem Apparate verbundene kleine Dampfmaschine erhält. Das Gehäuse ist in sieben Kammern geteilt; in jeder derselben bewegt sich ein auf der Welle sitzendes Scheibenrad. Der dichte Abschluss der Scheibenräder gegen die Zwischenwände ist durch eingelegte gedrehte Ringe gesichert, die durch hintergelegte Drahtfedern sanft gegen die Dichtungsflächen gedrückt werden. Die Waschflächen im Innern der Scheibenräder werden durch Holzstäbchen gebildet, welche zu Packeten vereinigt und so angeordnet sind, dass das zwischen je zwei Stäbchen durchstreichende Gas gegen das nächste Stäbchen stösst und also mit dem das Ammoniak lösenden Wasser in innigste Berührung kommt. Das Berieselungswasser gelangt durch ein Trichterrohr in Kammer VII und fliesst durch Oeffnungen in der Zwischenwand nach Kammer VI, nach Kammer V u. s. w., wie

dies in der Zeichnung durch die Wasserlinie angegeben ist. Die sich drehenden Scheibenräder tauchen in das Wasser ein, werden abgespült und frisch benetzt. Das Gas tritt bei Pfeil 1 durch die Vorkammer 2 in das Innere des sich um die Achse 3 drehenden Scheibenrades I ein, durchstreicht dieses Rad und verlässt dasselbe am äusseren Umfange bei 4, geht dann durch das zweite Scheibenrad von innen (Pfeil 5) nach aussen (Pfeil 6), dann durch das dritte Rad (Pfeil 7) u. s. w., bis es den Wäscher durch das Ausgangsrohr (Pfeil 8) verlässt. Das Wasser fliesst also dem Gase entgegen und läuft aus Kammer I in den Behälter für Ammoniakwasser. Jede Kammer ist mit einem Teerablassventile versehen, wodurch der angesammelte Teer, bezw. der ganze Wasserinhalt der Kammer in eine gemeinsame, zu den Sammelbassins führende Rinne abgelassen werden kann. Das Wasser wird auf dem Wege von Kammer VII zu I fortlaufend stärker durch Aufnahme von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Als Berieselungswasser kann man entweder nur reines Brunnenwasser verwenden, das in Kammer VII eingeführt wird, oder man kann auch den Wasserzulauf, etwa in Kammer V oder IV, durch dünnes Gaswasser aus den Vorlagen verstärken, das hochgradiger gemacht werden soll.

Selbst bei Anwendung einer kleineren Menge Berieselungswasser findet sehr energische Reinigung des Gases von Ammoniak statt; auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden teilweise absorbiert. Um nun auch diese beiden Gase, sowie Cyanwasserstoff und Schwefelkohlenstoff möglichst vollständig beim Waschen zu entfernen und so die folgende trockne Reinigung überflüssig zu machen, hat *Claus* ein Verfahren vorgeschlagen, das zuerst versuchsweise in Birmingham und jetzt dauernd in Belfast ausgeführt wird. „Statt des Ammoniakwassers wird gasförmiges Ammoniak verwendet. Die für eine tägliche Maximalproduktion von 70 000 cbm Gas eingerichtete Anlage besteht aus fünf runden Türmen (Scrubber mit Koksfüllung; 15,2 m hoch und 3,65 m weit) zur Gasreinigung, aus den Apparaten zur Darstellung des gasförmigen Ammoniaks (Erhitzungs-, Schwefelammoniumzersetzungs-, Ammoniakdestillations- und Ammoniakkühlapparat), aus dem Kühler für die als Waschwasser verwendete abdestillierte Flüssigkeit und aus dem Schwefelgewinnungsapparate. Ausserdem sind zehn Pumpen vorhanden, von denen fünf in Reserve stehen, um das Waschwasser auf die Scrubber zu fördern, und noch zwei andere Pumpen in der Anlage. Der ganze Apparat muss für jede Tonne täglich vergaster Kohlen 25 kg Ammoniak als Lösung in der Koksfüllung der Scrubber enthalten, ferner muss

den Scrubbern ständig auf 1000 cbm Gas etwa 50 kg Ammoniak als Gas zugeführt werden und etwa 200 l Waschwasser für 1 Tonne Kohlen.

Die Reinigung geschieht in der Weise, dass das teerfreie Gas alle fünf Scrubber nach einander durchstreicht und den letzten gereinigt verlässt. Am oberen Teile des zweiten Scrubbers tritt ein beständiger Strom von Ammoniakgas ein und geht mit dem Gase gemischt in den Scrubbern weiter. Dem Gase entgegen läuft das Waschwasser, d. h. die gekühlte Flüssigkeit, aus der das Ammoniak vorher abdestilliert war. Dasselbe kommt zuerst auf den fünften Scrubber, aus dem das gereinigte Gas abgeht, berieselt ihn und fliesst daraus in einen Behälter am Boden ab, woraus es auf den vierten Scrubber gepumpt wird u. s. w. bis zum ersten Scrubber. In dem letzteren absorbiert das ammoniakhaltige Gaswasser die meiste Kohlensäure, in dem zweiten den Rest und fast sämtlichen Schwefelwasserstoff, neben einem grossen Teile des Schwefelkohlenstoffs; im dritten Scrubber wird Schwefelwasserstoff vollständig entfernt, im vierten ist Ammoniak überschüssig und wird im fünften durch die von flüchtigem Ammoniak freie Waschflüssigkeit bis auf Spuren aufgenommen. Wird auf möglichste Entfernung des Schwefelkohlenstoffs gesehen, so kann man in dem aus dem zweiten Scrubber abfliessenden Waschwasser von dem selbst produzierten Schwefel auflösen, um Ammoniumpolysulfid zu bilden, das den Schwefelkohlenstoff auflöst; oder man kann dem Gase etwas Luft zuführen, durch deren Sauerstoff dieselbe Verbindung erzeugt wird.

Zur Herstellung des gasförmigen Ammoniaks dient das aus dem ersten Scrubber ablaufende Gaswasser. Dieses wird auf einen kleinen Scrubber gepumpt, den Schwefelammoniumzersetzer, und wird darin durch die aus dem Erhitzungsapparate kommende Kohlensäure zersetzt unter Bildung von kohlensaurem Ammon und Entweichung von Schwefelwasserstoff. Die ablaufende Flüssigkeit kommt in den Erhitzungsapparat, einen Kasten aus leichtem Kesselblech mit einer grossen Anzahl übereinander stehender Gefässe aus Kesselblech, deren Boden doppelt ist und in diesem Zwischenraume durch Dampf erwärmt wird. Beim Laufe durch diesen Apparat nimmt das Gaswasser eine Temperatur von 80—90° an und lässt die Kohlensäure entweichen, welche in den Schwefelammoniumzersetzer gelangt, nebst etwas dort wieder absorbiertem Ammoniak. Die so behandelte Flüssigkeit enthält hauptsächlich freies Ammoniak neben wenig Carbonat und wird in den Destillationsapparat, einem kleinen Scrubber, gepumpt, wo durch entgegenströmenden Dampf das Ammoniak gasförmig ausgetrieben wird. Dieses wird in einem Kühler gekühlt, wobei das abgeschiedene Wasser in den Destillationsapparat

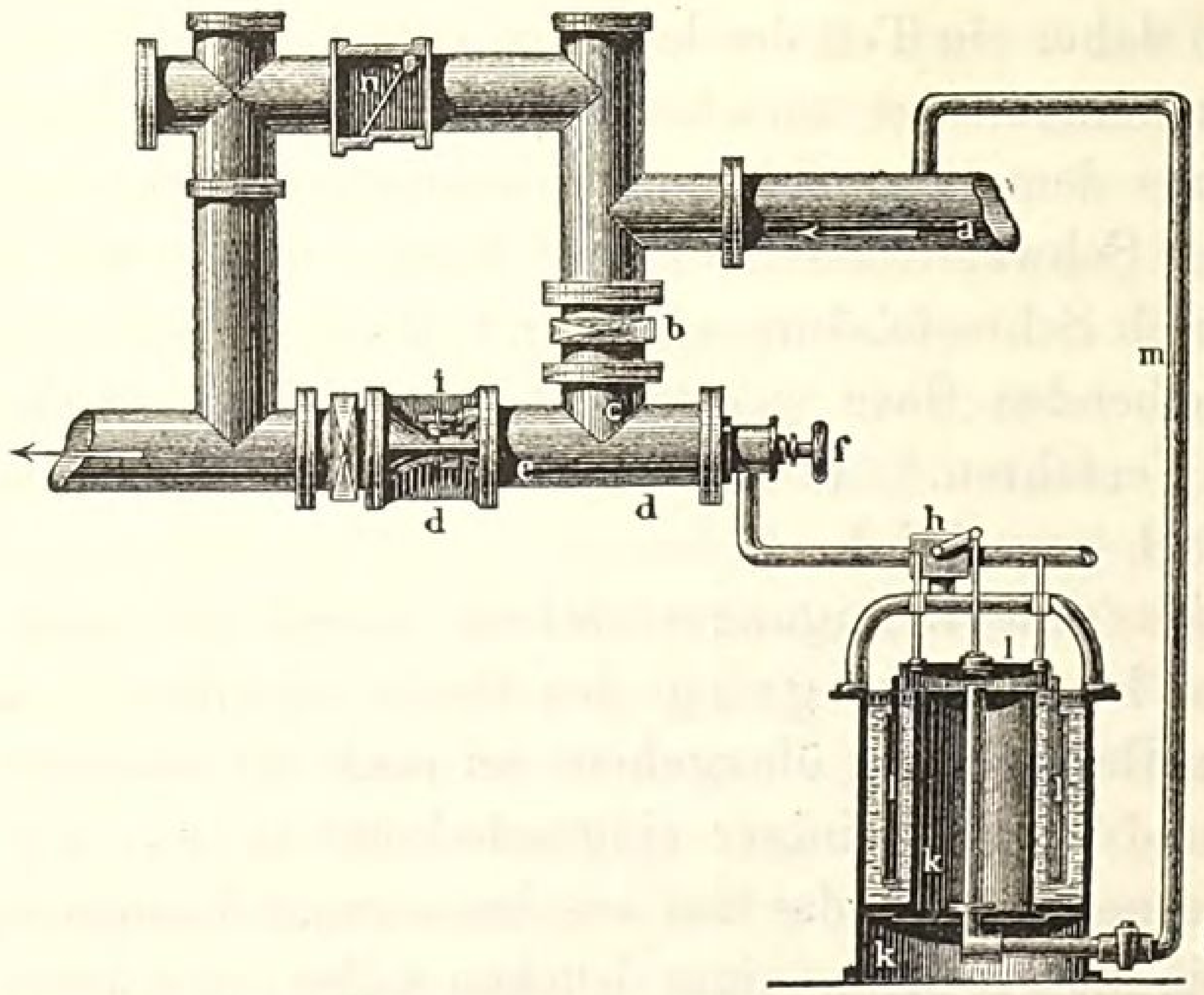
zurückfliesst. Das so getrocknete Ammoniak wird in den zweiten Scrubber geleitet. Ein Teil der aus dem ersten Scrubber abfliessenden Flüssigkeit ist nicht zum Waschen des Gases erforderlich. Derselbe wird mit Kalk versetzt, und das so freigemachte Ammoniak durch den in den Ammoniakdestillationsapparat tretenden Dampfstrahl ausgetrieben und gelangt mit diesem gleichfalls in den Apparat. Durch das Rohgas gelangt noch eine überschüssige Menge Ammoniak in die Waschflüssigkeit; es wird daher ein Teil der letzteren zum Verkaufe herausgenommen oder auf Ammoniumsalze verarbeitet und nötigenfalls durch Wasser ersetzt. Die aus dem Schwefelammoniumzersetzer abziehenden Gase enthalten ausser Schwefelwasserstoff und Kohlensäure noch etwas Ammoniak, das durch Schwefelsäure oder durch Wasser hieraus entfernt wird. Die übrigbleibenden Gase werden auf Schwefel verarbeitet nach dem *Claus*'schen Verfahren.“ (*Drehschmidt;* bez. des *Claus*'schen Schwefelverfahrens vgl. pag. 455.)

Das *Claus*'sche Reinigungsverfahren würde die jetzt noch meist übliche trockne Reinigung des Gases überflüssig machen. Ehe wir zu deren Besprechung übergehen, sei noch der meist zwischen Teerabscheider und Trockenreiniger eingeschalteten Gassauger oder Exhaustoren gedacht, die das Gas aus den vorausgehenden Apparaten absaugen und in die Trockenreiniger drücken sollen, und deren Notwendigkeit pag. 916 erläutert wurde. Verwendet werden Kolben-, rotierende und Dampfstrahl-Exhaustoren. Erstere gleichen den Cylindergebläsen (vgl. pag. 147); die zweiten sind nach dem Prinzip der rotierenden Pumpen konstruiert; näher besprochen sollen werden die Dampfstrahl-Exhaustoren, von denen der weitverbreitete *Körting*'sche in Fig. 174 *(Muspratt)* abgebildet ist.

Das Gaszuführungsrohr a tritt durch das mit Absperrschieber b versehene Rohr c in den Dampfstrahlexhaustor d d. In diesen strömt der Dampf (Fig. 175) aus einer konischen, mittelst einer beweglichen Nadel regulierbaren Düse in eine Reihe konischer Düsen mit immer wachsenden Querschnitten, in denen er sich mit dem Gase mischt und dieses mit fortreisst. Nach dem zu überwindenden Gegendrucke richtet sich die Dampfmenge und die dem Gase hiedurch zu erteilende Geschwindigkeit. Gemäss den im Laufe des Jahres eintretenden grösseren Schwankungen lässt sich die Leistungsfähigkeit und der Dampfverbrauch verändern, indem die Saugöffnungen der letzten und weitesten Mischungsdüsen nach einander vom Gase abgesperrt werden durch einen Schieber, der von aussen durch Schraube oder Gewinde bewegt wird. Dadurch wird der Querschnitt der saugend wirkenden Düsen verringert, und dem-

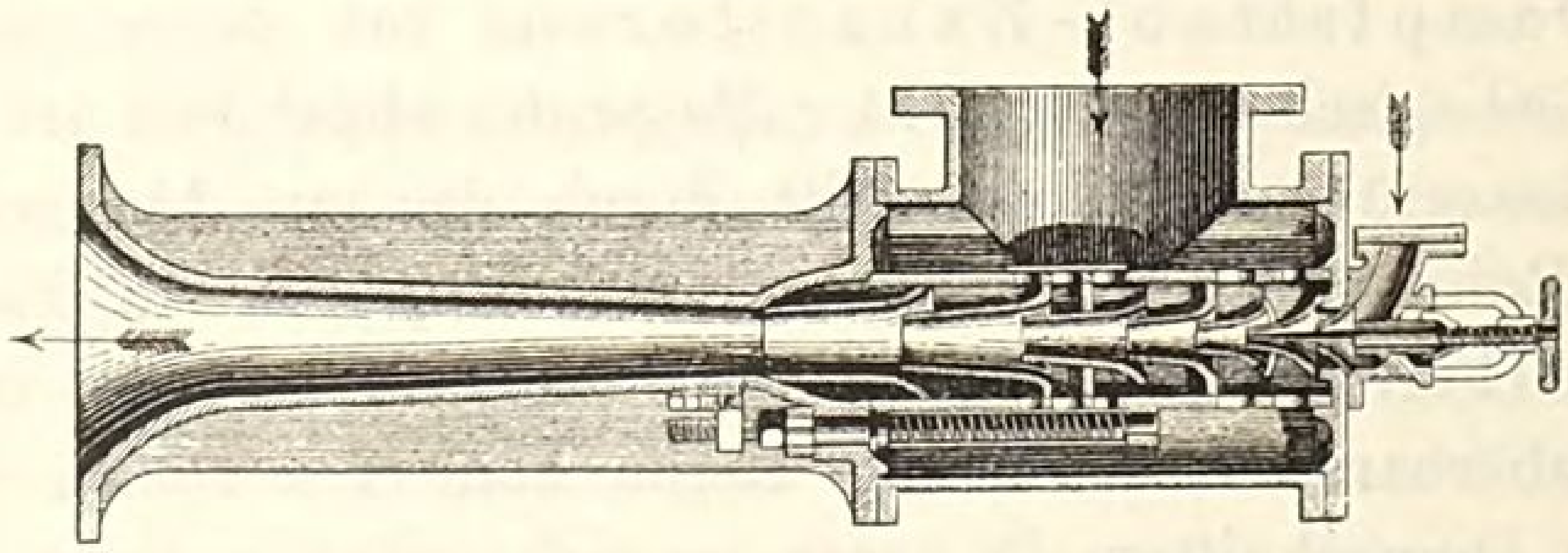
gemäss stellt man auch den Dampfverbrauch durch die Spindel f (Fig. 174) ein. Die täglichen Aenderungen in der Produktion werden durch die Drosselklappe h ausgeglichen. Diese ist durch einen Hebelarm und einen Stab mit der in das Wasser tauchenden Glocke l verbunden. Hierunter mündet eine von dem Gaseingangsrohr a abgezweigte Leitung m

Fig. 174.



und verursacht durch die Druckübertragung ein Heben oder Senken der Glocke und damit eine Aenderung in der Stellung der Drosselklappe

Fig. 175.



und in der Dampfzufuhr. Bei plötzlichen starken Drucksteigerungen oder bei Stillstand des Apparates öffnet sich die Beipassklappe n.

Trockne Reinigung des Gases. Das Gas enthält nach dem Durchgange durch die bis jetzt besprochenen Apparate an verunreinigenden Bestandteilen noch Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff (und organische Schwefelverbindungen), ferner Cyanwasserstoff und Kohlensäure. Diese und zwar besonders den Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist Aufgabe der trocknen Reinigung.

Es erfolgt diese in den Reinigern (vgl. Fig. 168), viereckigen Kästen aus Eisenplatten, in denen Holzhürden liegen, auf welchen Eisenhydroxyd oder hydratische Eisenerze, z. B. Raseneisenstein (mit oder ohne Zumischung von Sägespähnen) ausgebreitet sind. Es sind gewöhnlich mehrere Reiniger zu einer Batterie vereinigt und das Gas streicht nun in der Weise durch die Kästen, dass es, um möglichst vollständig gereinigt zu werden, in den frisch beschickten Reiniger zuletzt eintritt.

Eisenhydroxyd, das an Stelle der von *Laming* ursprünglich verwendeten Masse (Eisenvitriol mit Kalk und Sägespähnen) getreten ist, wirkt hiebei auf den Schwefelwasserstoff in der Weise ein, dass es denselben nach

$$2Fe(OH)^3 + 3H^2S = 2FeS + S + 3H^2O$$

in Form von Schwefeleisen und Schwefel zurückhält. Zurückgehalten wird auch noch etwas Ammoniak, das bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff (und Cyanammonium) und bei dem gleichzeitigen Vorhandensein von Schwefel Rhodanammonium bildet. Ferner entsteht durch Einwirkung von Cyanammonium auf das Schwefeleisen nach

$$6CNNH^4 + FeS = (NH^4)^2S + FeC^6N^6(NH^4)^4$$

Ferrocyanammonium, das mit dem Eisenoxyd Berlinerblau entstehen lässt.

Schwefelkohlenstoff wird nur mangelhaft zurückgehalten, deshalb giebt man oft auch Kalk in die Reinigungskästen oder reinigt (in England häufig) überhaupt mit Kalk. Es wird dann Schwefelwasserstoff zurückgehalten als Calciumsulfid und Sulfhydrat: $Ca(OH)^2 + H^2S = CaS + H^2O$, $Ca(OH)^2 + 2H^2S = Ca(SH)^2 + 2H^2O$; auch die bei der gewöhnlichen Reinigung nur mangelhaft durch Ammoniak zurückgehaltene Kohlensäure wird gebunden. Das Calciumsulfid soll dann den Schwefelkohlenstoff als Thiocarbonat binden nach

$$CaS + CS^2 = CaCS^3.$$

Leichter als das Sulfid binden indess die Polysulfide den Schwefelkohlenstoff (vgl. auch das *Claus*'sche Reinigungsverfahren pag. 925). Man setzt deshalb dem Calciumsulfid Schwefel zu, oder besser man lässt etwas Luft zutreten, deren Sauerstoff das Calciumsulfhydrat zu Polysulfid oxydiert:

$$Ca(SH)^2 + O = CaS^2 + H^2O.$$

Beim Beimischen von Luft bleibt in diesem Falle der Stickstoff im Gase zurück; um diese Verschlechterung zu vermeiden, wird nach *Valon*'s Vorschlag Sauerstoff, nach *Brin* hergestellt (vgl. pag. 115), beigemischt.

Das Eisenhydroxyd wird nach einiger Zeit unwirksam; diese „erschöpfte Masse" kann aber öfter durch Ausbreiten an der Luft wieder regeneriert werden. Es entsteht dabei nach

$$2FeS + 3O + 3H^2O = 2Fe(OH)^3 + 2S$$

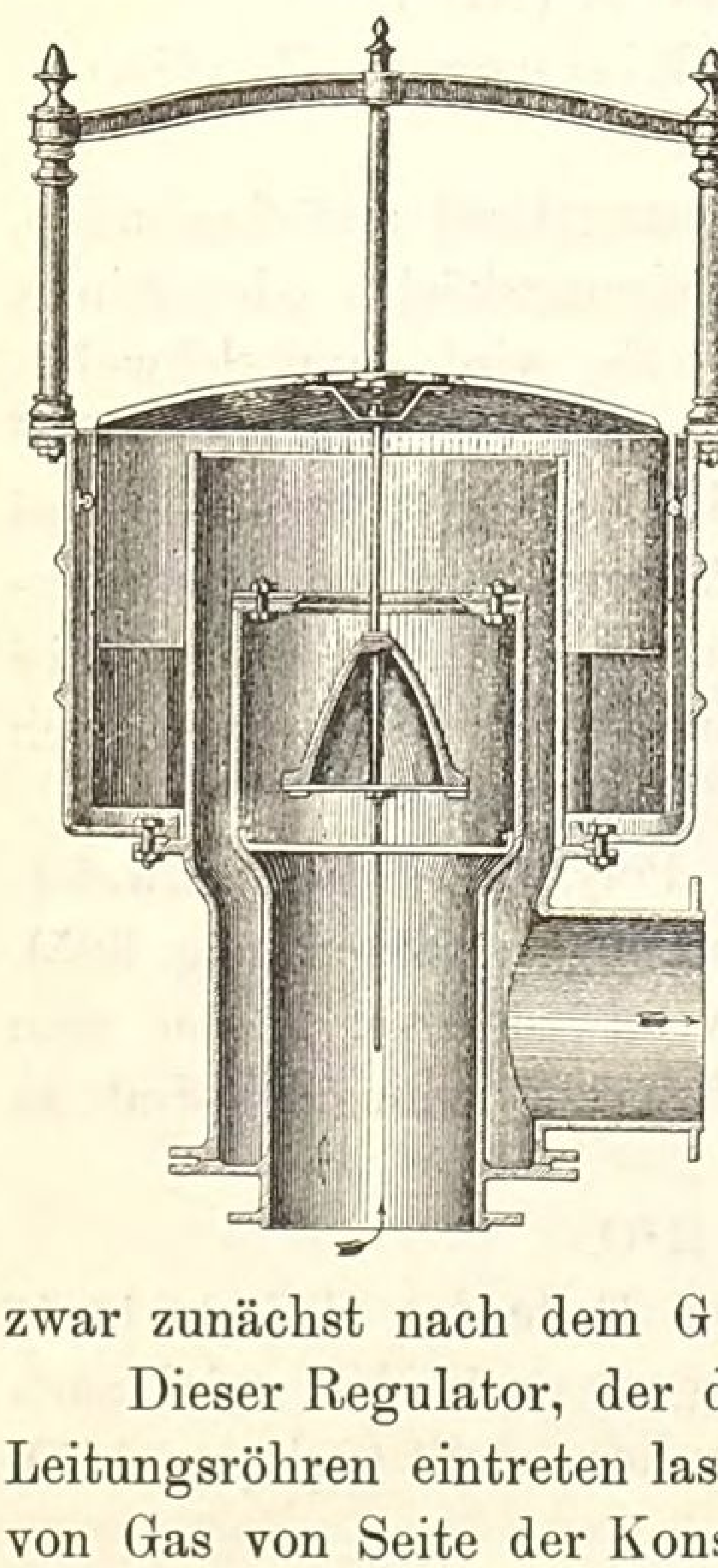
aus dem Schwefeleisen wieder Eisenhydroxyd. Hat sich schliesslich die Masse zu sehr mit Schwefel, Berlinerblau und Ammonsalzen beladen, so wird sie aus dem Betrieb ausgeschaltet und kann auf Rhodanammon, Ferrocyankalium und schweflige Säure vernutzt werden, worüber pag. 601 zu vergleichen. Die Regeneration der Masse kann auch nach *Valon's* Vorschlag in den Kästen kontinuierlich erfolgen durch Zusatz von Sauerstoff zum Gas, wobei dann das Eisenhydroxyd gewissermassen nur als Sauerstoffüberträger zur Realisierung der Gleichung

$$H^2S + O = H^2O + S$$

erscheint.

Abgabe des Gases an die Konsumenten. Das gereinigte Gas wird, nachdem seine Menge behufs Betriebskontrolle im Fabrikations- oder Stationsgasmesser (einer grossen Gasuhr) festgestellt, im Gasbehälter oder Gasometer angesammelt, um von dort durch die Leitungen an die Konsumenten verteilt zu werden. Der Gasbehälter (vgl. Fig. 168) ist eine im Wasser eines Bassins schwimmende, passend gestützte Glocke, aus Eisenblech konstruiert, die beim Einströmen des Gases steigt und beim Ausströmen fällt. Die Grösse schwankt etwa von 10—30 000 cbm Inhalt, doch sind auch beträchtlich grössere, meist nach Art eines Teleskops ausschiebbare sog. Teleskop-Gasbehälter im Gebrauch. Das Bassin ist meist aus cementiertem Mauerwerk oder Beton hergestellt. Ein über dem Wasserspiegel mündendes Rohr führt das Gas ein, ein zweites Rohr ab und zwar zunächst nach dem Gasdruckregulator.

Fig. 176.



Dieser Regulator, der das Gas mit gleichbleibendem Drucke in die Leitungsröhren eintreten lassen soll, ist erforderlich, weil die Entnahme von Gas von Seite der Konsumenten grossen Schwankungen unterliegt.

Am meisten verwendet wird der schon von *Clegg* eingeführte, freilich etwas modifizierte Regulator, wie er in Fig. 176 *(Muspratt)* dargestellt ist.

In einem gusseisernen, mit Wasser bis zu bestimmter Höhe gefüllten Bassin bewegt sich eine aus verzinntem Eisenblech hergestellte Glocke auf und ab. Sie ist durch unten angebrachte Schwimmkasten so balanziert, dass sie gerade schwimmt, wenn sie bis zu ihrem oberen Rande eintaucht; ihre Führung wird bewirkt durch zwei Schienen, die auf Rollen am Bassin laufen, sowie durch eine vertikale Stange mitten auf der Decke, die sich in einem Lager des oberen Bügels bewegt. Unter die Glocke mündet das Ausströmungsrohr, worin sich, um den Apparat möglichst kompendiös zu machen, das Einströmungsrohr befindet. Dieses trägt oben auf seinem erweiterten Teile einen Ring, worin ein Regulierungskegel spielt. Letzterer ist durch eine Stange starr mit dem Mittelpunkte der Glockendecke verbunden und wird unten durch eine zweite Stange in einem an das Rohr angeschraubten Bügel geführt. Der Kegel ist nach einem Paraboloid geformt, weil diese Form für gleiche Höhenabstände den Querschnitt der Durchflussöffnung um gleiche Differenzen vermindert. Die Glocke hat einen drei- bis viermal grösseren Durchmesser als die Ein- und Ausgangsröhren, weil mit dem grösseren Querschnitte der Glocke die tragende Kraft des Gases sich wirksamer äussert. Diese Grösse darf aber nicht überschritten werden, damit nicht die Reibungen an den Führungen bei nicht vollkommen horizontalem Schwimmen der Glocke zu stark werden. Der Durchmesser des Regulierungsringes beträgt nur $^2/_3$ bis $^3/_4$ von demjenigen des Gaseingangsrohres, weil bei voller Rohrweite der Regulator stark ins Schwanken gerät, wenn der Kegel die Oeffnung beinahe abschliesst. Durch Auflegen von Gewichten auf die Glocke kann man deren Eintauchung verändern und damit auch den Stand des Regulierungskegels und die Weite der Ausflussöffnung des Gases.

Die Wirkung des Druckreglers ergiebt sich aus dem Umstande, dass die Glocke nur dann ihren Stand nicht ändert, wenn der Auftrieb resp. der Druck des Gases genau dem Gewichte des letzteren entspricht. Vergrössert sich z. B. der Gasdruck im Eingangsrohre, so tritt augenblicklich mehr Gas unter die Glocke, als dem normalen Druck entspricht; es steigt dann aber die Glocke so lange, bis das mit ihr verbundene Kegelventil die Durchströmungsöffnung so stark verengt hat, dass nicht mehr Gas unter die Glocke gelangen kann, als zur Herstellung des normalen Druckes erforderlich ist. Eine Verringerung des Druckes unter der Glocke bewirkt ein Sinken derselben und eine Vergrösserung der Durchlassöffnung. Es wird also der Druck des Gases im Ausgangsrohre

des Apparates konstant erhalten. Es tritt dies auch dann ein, wenn durch vermehrten oder verminderten Abfluss des Gases, in Folge wechselnden Verbrauchs die Gleichgewichtslage der Glocke gestört ist, die dann in gleicher Weise fällt oder steigt. Durch stärkere oder schwächere Belastung der Glocke kann man den Ausgangsdruck vergrössern und verringern, und es entspricht 1 kg Belastungsgewicht pro 1 qm Fläche einem Drucke von 1 mm Wasserhöhe im Manometer.

Von hier gelangt das Gas in die Rohrleitung, gewöhnlich aus gusseisernen Muffelröhren bestehend, die durch Teerstricke und Blei verbunden sind. (Kupfer ist wegen der möglichen Bildung explosiven Acetylenkupfers auszuschliessen.) In der Leitung findet in Folge mangelhafter Dichtheit Gasverlust statt, der etwa 5—10 % betragen mag.

Fig. 177.

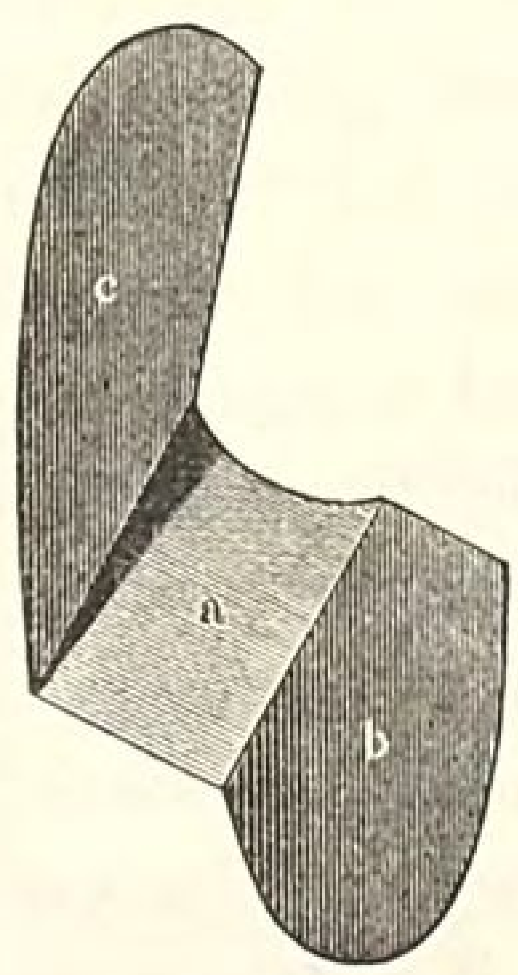
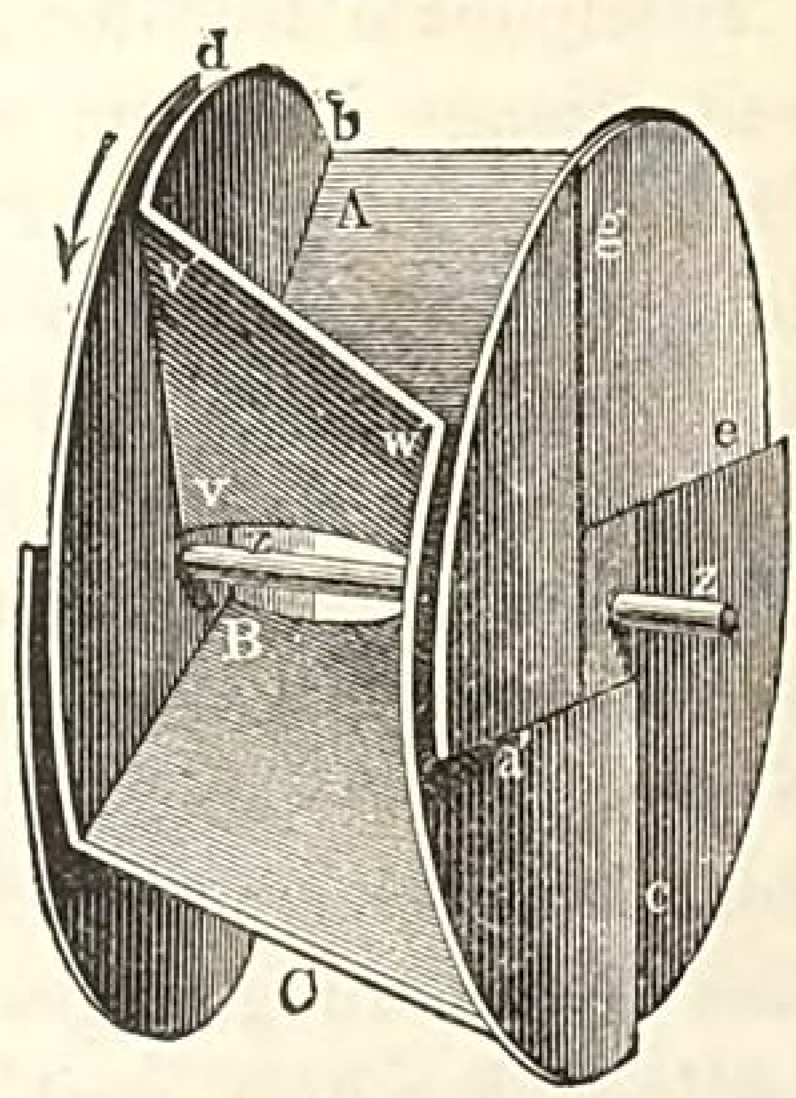


Fig. 178.



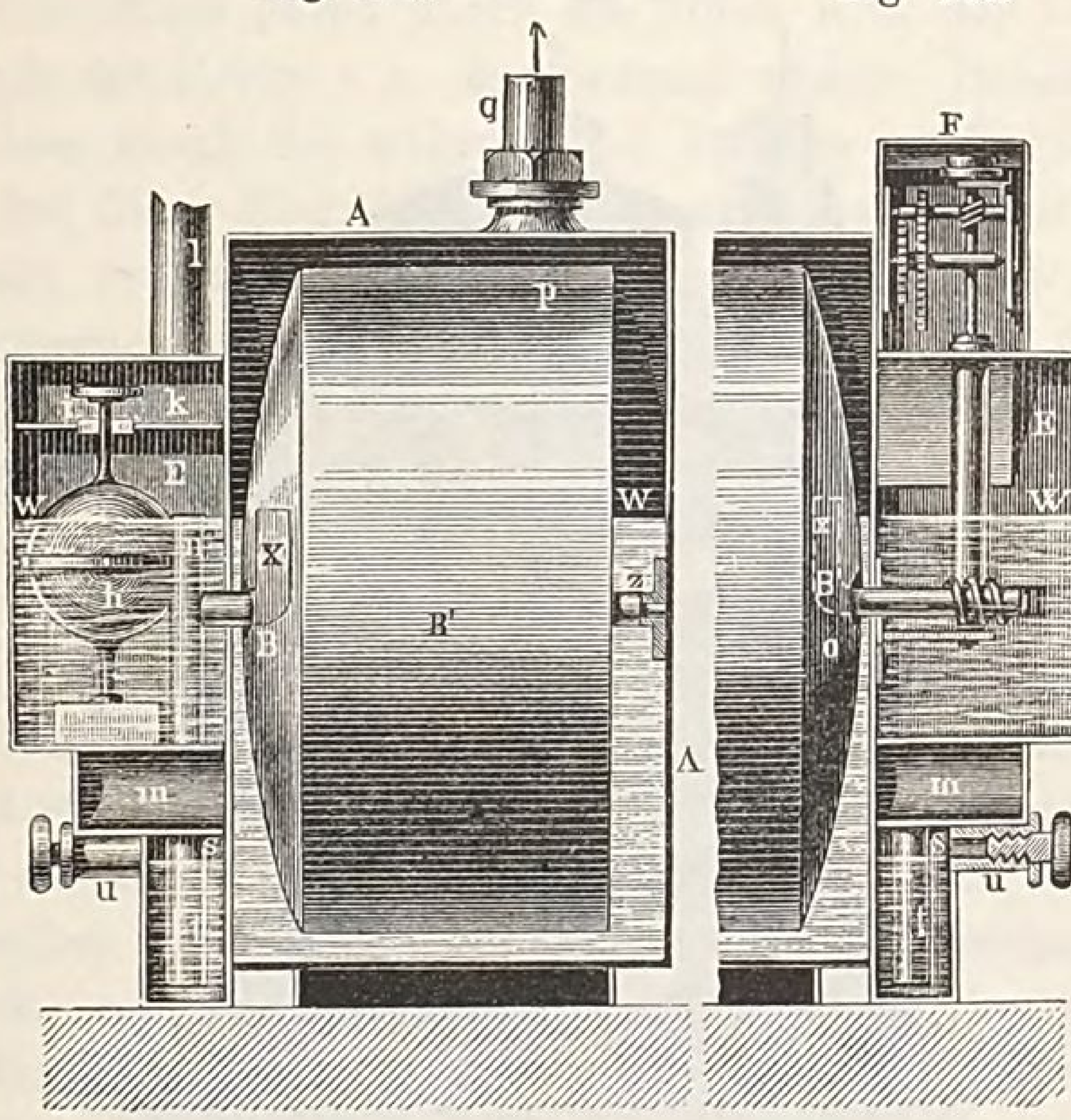
Wie das Leuchtgas verwendet wird, ist bereits früher bei „Beleuchtung" und auch bei „Heizung" besprochen. Hier ist nur noch zu erläutern, wie der Verbrauch der einzelnen Konsumenten festgestellt wird. Dies erfolgt durch die sog. „Gasuhren", bei denen „nasse" und „trockene" zu unterscheiden sind.

Die nassen Gasmesser bestehen aus einer cylindrischen Blechtrommel mit Abteilungen oder Kammern, die sich in einem grösseren Gehäuse um eine horizontale Achse drehen, wenn sie vom Gase passiert werden; die Anzahl der Umdrehungen wird durch ein Zeigerwerk gezählt und so das durch die Trommel gegangene Gas gemessen.

Einen neueren Gasmesser zeigen Fig. 177—181 *(Muspratt)*. Bei den älteren Uhren drehte sich in einem mit Wasser oder Glycerin halbgefüllten Gehäuse um die horizontale Achse eine durch passend geformte Querwände in vier Kammern geteilte Trommel. Das in der

Mitte der Trommel in eine Kammer eintretende Gas drehte die Trommel; es entwich dann durch einen seitlich angebrachten Spalt nach dem Ableitungsrohr. Der Wasserspiegel war so bemessen, dass, sobald aus dieser Kammer das Gas austrat, das weiter nachströmende Gas in die nächste Kammer gelangte. Gasuhren dieser Art litten an den Missständen, dass beim Umgange der Trommel und dem bei jedem Umgange sich viermal wiederholenden Austreten der Kammeröffnungen aus dem Wasser kleine Schwankungen entstanden, die ein gleichmässiges Brennen der Gasflammen hinderten; ferner dass es nicht möglich war, das Niveau

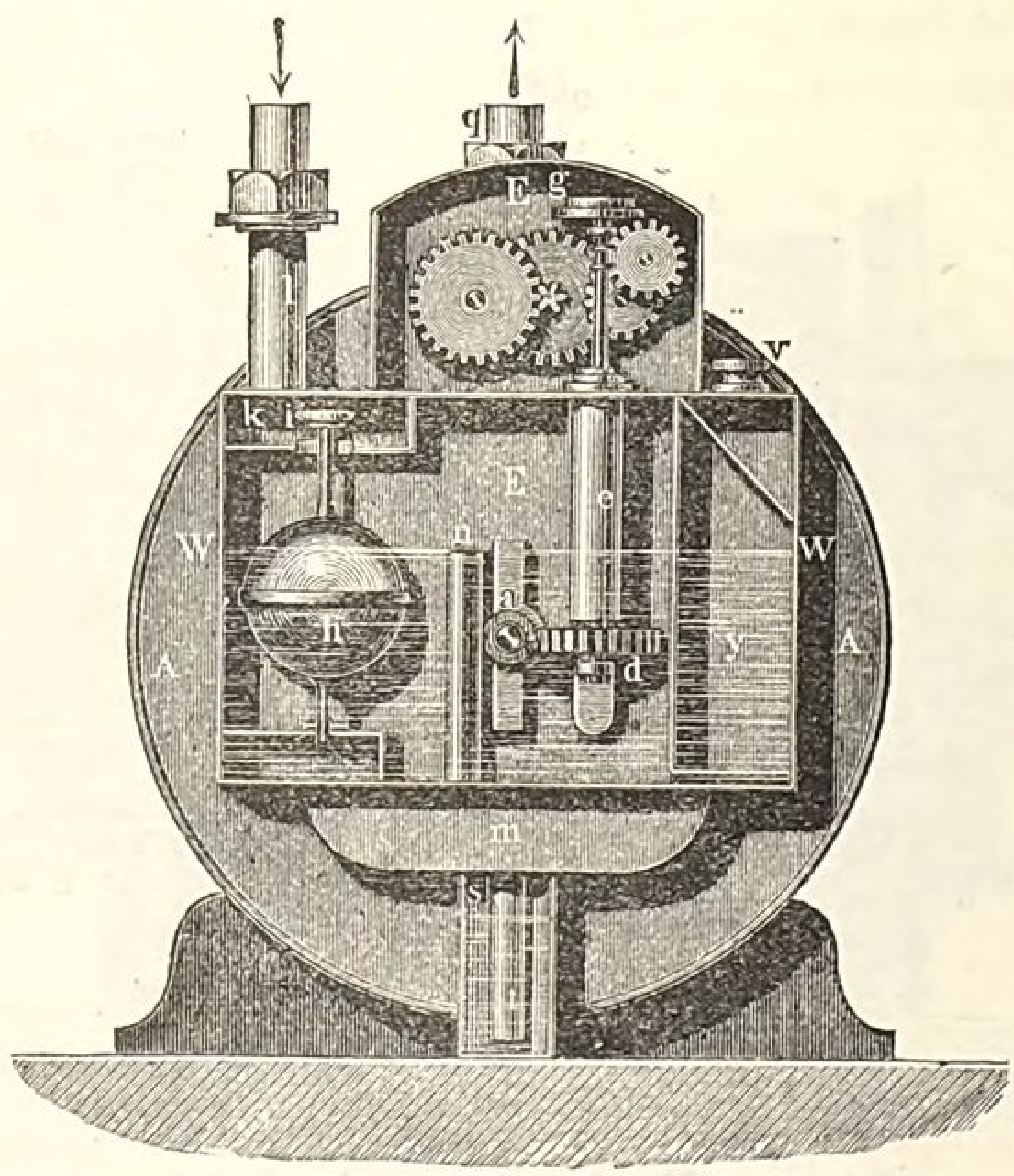
Fig. 179. Fig. 180.



des Wassers wegen dessen Verdunstung absolut konstant zu erhalten. Bei den neueren, hier gezeichneten Apparaten enthält die Trommel vier Kammern, deren Oeffnungen zum Ein- und Austreten des Gases aber an den beiden gegenüberstehenden Seiten derselben sich befinden. Die Trommel (Fig. 178) ist aus vier Blechstücken zusammengesetzt, deren jedes (Fig. 177) folgende Teile hat: einen mittleren, die Scheidewand zwischen zwei Kammern bildenden a, welcher nicht parallel mit der Achse, sondern schräg von einer Seite der Trommel zur anderen läuft; ferner zwei rechtwinklig daransitzende Flügel b und c, Bestandteile der scheibenförmigen Seitenwände und an a so befestigt, dass b mit der Rückwand von a einen rechten Winkel bildet, c dagegen im rechten Winkel zur Vorderseite von a sitzt. Die Flügelstücke liegen nicht fest

auf einander, sondern lassen spiralförmige Zwischenräume a, a' etc. (Fig. 178). So würde die Kammer A ihre Eintrittsöffnung bei a', ihre Austrittsöffnung jenseits b haben, B resp. bei c und a u. s. f. An der Seite der Einströmungsöffnungen hat die Trommel einen gewölbten Boden B (Fig. 179 und 180), welcher in der Mitte eine ziemlich weite Oeffnung enthält und die Achse frei durchgehen lässt. Durch diese Oeffnung tritt das knieförmig gebogene Zuleitungsrohr, welches über den Wasserspiegel W sich erhebt. Da letzterer sich über der mittleren Oeffnung befindet, so ist die Trommel von dieser Seite geschlossen und

Fig. 181.



das Gas strömt durch x in die Vorkammer, den schmalen, kugelsegmentförmigen Raum zwischen dem gewölbten Boden und der übrigen Trommel über den Wasserspiegel, indem es aus der Gasleitungsröhre durch l (Fig. 179) in das durch Blechwände gebildete Kämmerchen k, von da durch die Oeffnung i in den eigentlichen Vorderkasten und aus diesem durch die Röhren n und x in die Vorkammer B gelangt. Von hier tritt es in diejenigen Spalten, die über dem Wasser stehen, begiebt sich unter den schrägen Zwischenwänden hin zur gegenüberliegenden p der Trommel, strömt hier ins Trommelgehäuse A A aus und entweicht durch q nach der Brennerleitung.

Zur Regulierung des Wasserspiegels, von dessen rich-

tigem Stande die Gasmessung abhängt, dienen besondere Vorrichtungen in dem Vorderkasten E. Bei zu niedrigem Wasserspiegel schliesst ein an der Stange des Schwimmers h befestigtes Ventil die Oeffnung i, wodurch der Gaszutritt in die Uhr abgesperrt und ein Erlöschen der damit in Verbindung stehenden Gaslichter herbeigeführt wird. Dieser Fall ist indess nicht leicht zu befürchten, da es im Interesse des Gaswerkes liegt, das Sinken des Wasserspiegels durch rechtzeitiges Nachfüllen zu verhüten, damit für eine gewisse Zahl Umgänge nicht zu viel Gas durchgeht. (Das Nachfüllen von Wasser findet bei v statt.) Bei zu hohem Wasserspiegel, der zu wenig Gas durch die Uhr gehen liesse, fliesst der Ueberfluss davon durch die Röhre n in den Behälter m, aus diesem durch die Röhre t in den unteren kleinen Behälter s und gelangt von hier durch die während der Füllung geöffnete Röhre u ins Freie. Da bei dieser Einrichtung s bis zur Höhe von u stets mit Wasser gefüllt bleibt, so kann aus u kein Gas ausströmen oder betrügerischer Weise entnommen werden. Wollte man beim Füllen der Gasuhr das Oeffnen von u unterlassen, so würde bei zu hohem Wasserspiegel Wasser in n treten, die Gaszuführungsröhre x versperren und ein Verlöschen der Gaslichter herbeiführen.

Ein Zählapparat an der Uhr zeigt die Anzahl der Umgänge der Trommel an, deren Grösse so normiert ist, dass jeder Umdrehung z. B. bei einem 3flammigen Gasmesser 3,57 l und bei einem 150flammigen 210,5 l entsprechen. In dem Raume F über dem Vorderkasten E befindet sich ein Zeigerwerk, das durch die Achse der Trommel in Bewegung gesetzt wird. Liegt ein dreiflammiger Gasmesser vor, so hat die Schnecke an der Trommelwelle einen Schraubengang von zwei Zähnen Höhe; sie greift in das horizontale Rad im Vorderkasten ein, das 28 Zähne hat. Letzteres dreht sich also ein Mal um, wenn $\frac{28}{2} . 3{,}57 = 49{,}98$ oder rund 50 l durch die Trommel gegangen sind. Das Zahnrad, worin die am oberen Ende der vertikalen Achse sitzende Schraube (mit Gang von einer Zahnhöhe) eingreift, hat 30 Zähne, es dreht sich also für je 1500 l einmal herum. An der Achse dieses Rades sitzt ein Trieb von 6 Zähnen, welcher in ein Rad von 40 Zähnen eingreift. Dieses Rad dreht sich für je $1500 . \frac{40}{6} = 10\,000$ l oder 10 cbm einmal herum und trägt einen Zeiger, der sich vor einen von 1—10 eingeteilten Zifferblatte dreht, so dass dessen Zahlen jedesmal einzelne Kubikmeter angeben, die durch den Gasmesser durchgegangen sind. Die Bewegung wird weiter von je einem Triebe mit 6 Zähnen auf ein Rad mit 60 Zähnen übertragen, so dass letzteres sich einmal herum-

dreht, wenn das vorhergehende rechts zehnmal herumgegangen ist. Die einzelnen Zeiger auf dem (hier nicht gezeichneten) Zifferblatte zeigen daher Einer, Zehner, Hunderter etc. cbm des durchgegangenen Gases an. Einzelne Liter werden von einer horizontalen, oben auf der Achse e sitzenden Scheibe g angezeigt. (Die Uebertragung von der Trommelwelle auf das Zählwerk ist verschieden je nach der Grösse des zu messenden Trommelinhaltes.)

Trockene Gasmesser, die vor den nassen manche Vorzüge bieten würden, sind wegen der schwierigen Beschaffung geeigneten Konstruktionsmaterials weit weniger im Gebrauch. Sie bestehen im allgemeinen aus zwei Lederbälgen, die sich durch den Gasstrom abwechselnd füllen und leeren, und deren Bewegung auf ein Zählwerk übertragen wird.

Wie das Gas schliesslich zur Beleuchtung verwendet wird, ist bereits früher (pag. 71 ff.) besprochen.

Sonstiges Leuchtgas. Bereits früher (pag. 78) ist erwähnt, dass man auch nicht leuchtende Gase, z. B. das Wassergas, durch Zuführung schwerer Kohlenwasserstoffe, durch „Carburieren“ leuchtend machen kann, ja dass man sogar im „Luftgas“ ein Gemenge von Luft und Petroläther als Leuchtgas benutzt. Dann ist gesagt, dass auch das eigentliche Leuchtgas, das Steinkohlengas, beim Verbrennen in den sogenannten Albocarbonlampen durch Naphtalin stärker leuchtend gemacht wird. Analoge Carburierung des Steinkohlengases ist vielfach versucht worden; man lässt das Gas am Verbrauchsorte durch oder über flüssige Kohlenwasserstoffe streichen (über leichtflüchtige Steinkohlenteeröle, Benzin, Naphta etc.); doch waren die Resultate meist wenig befriedigend. Neuestens ist diese Frage (besonders für England) infolge des hohen Preises der Zusatzkohlen (Boghead- und Cannelkohlen) wieder mehr in den Vordergrund getreten; auch auf die Bedeutung des Benzols als Carburierungsmittel hat *Bunte* aufmerksam gemacht.

Ausser Steinkohlengas finden dann als Leuchtgas Anwendung die Gase aus Oelen, Fetten und Harzen, auch aus Suinter (vgl. pag. 618) und aus Wollabfällen hat man gelegentlich Leuchtgas gewonnen. Zur Gewinnung von Oel- und Fettgas finden Verwendung Fette, Wollfett, Schieferöle, Paraffinöle, Petroleumrückstände etc., die in kleinen Gasanlagen vergast werden und meist ein vorzügliches Leuchtgas liefern. Die flüssigen oder durch Schmelzen verflüssigten Rohmaterialien lässt man in dünnem Strahle in die erhitzten Retorten fliessen; hier findet die Vergasung statt; das Gas wird dann ähnlich wie Steinkohlengas gereinigt. Verwendung finden

vorwiegend die Apparate von *Pintsch* und *Hirzel*. Oelgas findet besonders zum Beleuchten der Eisenbahnwagen Verwendung; es wird das Gas komprimiert und in Recipienten (unter den Wagen) mitgeführt. Auch Bojen zur Beleuchtung des Fahrwassers für Küsten werden z. B. im Suezkanal benutzt.

Holzgas wird nur noch selten als Hauptprodukt gewonnen, meist nur als Nebenprodukt bei der Holzverkohlung. Seine Einführung verdanken wir *Pettenkofer*, der ums Jahr 1850 die Bedingungen feststellte, unter welchen aus Holz ein wirkliches, brauchbares Leuchtgas erzielt wird. Es enthält das Holzgas (neben den kondensierbaren Bestandteilen) zunächst wesentlich nur Methan, Kohlensäure und Kohlenoxyd, ist also als Leuchtgas nicht zu gebrauchen; *Pettenkofer* zeigte dass bei Destillation des Holzes aus geräumigen, stark glühenden Retorten ein wirkliches Leuchtgas sich erhalten lässt: das zuerst gebildete Sumpfgas, wie auch der Teer werden so zum Teile unter Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe zerlegt, die das Gas dann leuchtend machen. — Torf- und Braunkohlengas sind vorderhand ohne Bedeutung.

Calciumcarbid. Ehe wir zur Besprechung der Koksbereitung übergehen, noch ein paar Worte über das neuerdings für die Verbesserung des Leuchtgases in Betracht gezogene Calciumcarbid.

Von historischen Notizen über Darstellung von Carbiden sei zunächst erwähnt, dass zuerst *Davy* 1836 die Gegenwart von Carbiden in den Rückständen der Kaliumgewinnung (durch Erhitzen von Potasche mit Kohle) konstatierte, und dass *Wöhler* 1862 durch Umsetzung von Zinkcalcium mit Kohle das Calciumcarbid darstellte und bereits zur Acetylengewinnung empfahl. Dann zeigte in den 80er Jahren *Borchers*, dass bei genügend hoher Temperatur sämtliche Metalloxyde durch Kohle reduciert werden, und dass bei Anwendung von Kohleüberschuss kohlehaltige Rückstände hier sich bilden. Ein Baryumcarbid erhielt *Macquenne* 1892 durch Erhitzen von Baryumcarbonat mit Kohle und Magnesium; *Travers* stellte durch Erhitzen von Calciumchlorid mit Natrium und Retortengraphit ein 16⁰/₀iges Calciumcarbid her; *Moissan* endlich erhielt Calciumcarbid durch Erhitzen von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen. Nun erhielt 1894 *Bullier* ein deutsches Patent für Darstellung von Calciumcarbid durch Erhitzen von Kalk mit Kohle. *Borchers* bemerkt hiezu mit Recht, dass die Bildung des Carbids auf diesem Wege schon bekannt gewesen sei, und kommt bei seiner Erörterung dieses Punktes zu dem Schlusse; „Nach meiner Ansicht steht die Fabrikation jedem frei!“ Am meisten Aufsehen erregte dann schliesslich die zufällige

Wiederentdeckung der Carbids durch *Wilson* 1894; dessen Verfahren, Erhitzung von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen, wurde in England und Amerika patentiert. Der bei der Darstellung verwendete elektrische Ofen hat die gewöhnliche Konstruktion solcher Oefen zur Erzielung hoher Temperaturen; nur die in solchen elektrischen Oefen erhältliche hohe Temperatur kommt hier in Betracht; die Bildung des Carbids aus Kalk und Kohle erfolgt ohne direkte Einwirkung des elektrischen Stromes.

Man erhält das Carbid als gesinterte oder geschmolzene schwärzliche Masse von übrigens ziemlich wechselnder Zusammensetzung, ein Gemenge eben von Calciumcarbid mit Kalk und Kohle. Bei Zersetzung des Carbids durch Wasser entsteht nach

$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2$$

Acetylen, freilich — aus angeführtem Grunde — in ziemlich schwankender Menge. Dieses interessante Gas ist so plötzlich leicht in grosser Menge zugänglich geworden, wird auch bereits im verflüssigten Zustande zu grösserer Bequemlichkeit in den Handel gebracht, und es tritt das technische Problem seiner Verwendung in den Vordergrund.

Die Anwendung, die zunächst ins Auge gefasst wurde, war die Ausnützung zu Beleuchtungszwecken. Acetylen verbrennt (bei genügender Luftzufuhr ohne zu russen) mit stark leuchtender Flamme. Es sollen Acetylenlampen die 10—20fache Leuchtkraft besitzen gegenüber gewöhnlichen Gasbrennern, die 4½fache gegenüber Auerbrennern. Man hat deshalb vorgeschlagen, das Acetylen aus Calciumcarbid in eigens konstruierten Lampen zu entwickeln und zu Beleuchtungszwecken zu benützen. Doch ist hier hinderlich einerseits der unangenehme Geruch des rohen, wie neuerdings nachgewiesen wurde, phosphorwasserstoffhaltigen Gases, andererseits seine Explosionsgefährlichkeit. (Der Beginn der Explodierbarkeit liegt bei 4 Luft zu 5 Acetylen, das Maximum bei 12 : 1, das Ende bei 20 : 1; in Amerika soll es jedoch zu Beleuchtungszwecken im Verhältnis von 2 : 3, ja sogar 1 : 1 benutzt werden!) Die Giftigkeit des Acetylengases ist neuerdings in Abrede gestellt worden.

Ob hier grosse technische Umwälzungen bevorstehen, erscheint zweifelhaft. Es dürften wohl nur spezielle Verwendungen in Betracht kommen, z. B. Benutzung von Carbidlampen für photographische Zwecke, dann besonders Speisung von Leuchtbojen mit flüssigem Acetylen.

Weiter wurde dann vielseitig die Frage ventiliert, ob nicht an schweren, leuchtenden Kohlenwasserstoffen armes Leuchtgas mit Acetylen zu carburieren, d. h. stärker leuchtend zu machen sei. Hier hat sich aus der lebhaften Diskussion ergeben, dass vorderhand der hohe Preis im

Wege steht; selbst wenn Carbid jetzt zu 50 Pfg. pro Kilo geliefert wird, ist es noch zu theuer; wir besitzen billigere Carburierungsmittel.

Ein anderes Problem wurde dann aufgeworfen, die Frage, ob nicht aus dem Acetylen billig Alkohol zu erhalten sei. Das geht auf dem Papier ganz bequem: man reduciert z. B. Acetylen zu Aethylen:

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4,$$

führt dies durch Schwefelsäure in Aethylsulfat über

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = C^2H^5SO^4H$$

und zersetzt dieses schliesslich mit Wasser in Schwefelsäure und Alkohol:

$$C^2H^5SO^4H + H^2 = C^2H^5OH + SO^4H^2.$$

Allein sämtliche bis jetzt angestellten Versuche haben die Unmöglichkeit technischer, pekuniär lohnender Durchführung ergeben.

Er wären dann hier noch etwa zu erwähnen Vorschläge zur Ueberführung von Acetylen in Benzol etc. auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren), sowie Darstellung von Blausäure, bezw. Cyaniden nach

$$C^2H^2 + N^2 = 2CNH.$$

Hier haben aber immer Rücksichten auf die pekuniäre Rentabilität mitzusprechen, die kein günstiges Prognostikon stellen lassen.

Koksbereitung.

Allgemeines. Während zur Leuchtgasbereitung in Deutschland jährlich circa 2 Mill., in England circa 9 Mill. Tonnen Steinkohlen verbraucht werden, wird die Menge der zur Koksbereitung destillierten Steinkohlen von *Schultz* auf etwa das Dreifache geschätzt. In Deutschland, giebt er an, werden in etwa 13 000 Oefen jährlich circa 9—10 Mill. Tonnen Kohlen verkokt und gegen 6—7 Mill. Tonnen Koks produziert. *Lunge* giebt an, dass in England 11—12 Millionen Tonnen Kohle hiefür verbraucht werden und dass die Menge der bisher weggeworfenen Nebenprodukte — die Koksfabrikation gab ja früher und giebt auch jetzt noch vielfach die Nebenprodukte verloren — etwa 2 Mill. Tonnen jährlich betragen.

War man, wie ebenfalls bereits erwähnt (pag. 910), früher der Ansicht, dass gute Koks für metallurgische Zwecke nur ohne Gewinnung der Nebenprodukte zu erhalten seien, so ist man in neuerer Zeit hievon abgekommen. Der erste Koksofen mit Gewinnung von Teer und Ammoniak scheint — wenn wir von *Stauf*'s Ofen (pag. 909) ab-

sehen — von *Knab* 1856 zu Commentry errichtet worden zu sein; aber die Kondensation von Teer und Ammoniak aus seinen Oefen wurde erst später von *Haupart* und *Carvès* eingeführt. Den Hauptvorzug der *Knab*'schen Oefen sah man, wie *Lunge* angiebt, in dem Anwachsen des Koksausbringens. Wie diese Idee weiter verfolgt wurde, werden wir unten bei Besprechung der Oefen sehen, ebenso den Betrieb der Oefen. Die Zusammensetzung und die Verwendung der Koks zur Heizung und zu metallurgischen Zwecken ist bereits früher (z. B. pag. 26) besprochen; ebenso ist bereits erläutert, dass Backkohlen (vgl. pag. 22 ff.) das zur Koksdarstellung geeignete Material sind.

Während die Eisenhütten ihren Koksbedarf meist selbst darstellen und die ganzen bei der Destillation entstehenden Gase zur Heizung der Koksöfen selbst benutzen, suchen die Kokereien mit Gewinnnung der Nebenprodukte den Teer und das Ammoniak zu gewinnen und verwenden nur das nicht kondensierbare, wegen starker Ueberhitzung als Leuchtgas nicht gut zu verwendende Gas zur Heizung der Oefen. Verwendet werden zerkleinerte Kohlen, die gegebenen Falls durch nasse Aufbereitung (durch Siebsetzen, vgl. pag. 119) von Gangart (Eisenkies etc.) getrennt werden.

Oefen und Betrieb. Hier haben wir zu unterscheiden Verkokung in offenen oder Meileröfen (vgl. Holzkohle!), nur wenig mehr in Betrieb, und die jetzt übliche Verkokung in geschlossenen oder Kammeröfen. Von letzteren sollen eine Reihe besprochen und abgebildet werden.

Die alten auch jetzt noch vielfach benutzten „Bienenkorböfen" (Koksbacköfen) zeigt Fig. 182 (*Muspratt*) in der in England

Fig. 182.



gebräuchlichsten Form. Sie sind den Backöfen (pag. 861) ähnlich gebaut, 3,8 m breit und 3,1 m tief, bei einer Höhe von 1—3 m. Die innern Wände werden aus feuerfesten Steinen, die äusseren aus guten Ziegeln erbaut; die Wände zwischen den einzelnen Oefen und die

Vorder- und Hinterwände sind etwa $^2/_3$ m stark, die etwas stärkeren Seitenwände werden mit Strebepfeilern verstärkt. In dem Gewölbe ist die Oeffnung a angebracht für den Abzug der Gase und Verbrennungsprodukte; der Luftzutritt findet durch die Thüren b b statt, welche in Gestalt gusseiserner durchlochter Platten an Ketten aufgehängt sind. Die Destillation dauert 12 Stunden, während welcher Zeit der Zug durch die obere Oeffnung reguliert wird; nach erreichter Gare werden die Koks mittelst Handkrücken oder Gabeln gezogen, mit Wasser abgelöscht und in eisernen Karren abgefahren. Ein Teil der Kohle selbst und auch der Destillationsprodukte verbrennt und bewirkt so die Verkokung der Hauptmasse der Kohle.

Dann sei besprochen der älteste und besonders früher weit verbreitete Koksofen mit stehendem Schacht, der *Appolt*-ofen (183, 184, *Muspratt*). In einem gemeinschaftlichen Rauhge-

Fig. 183.

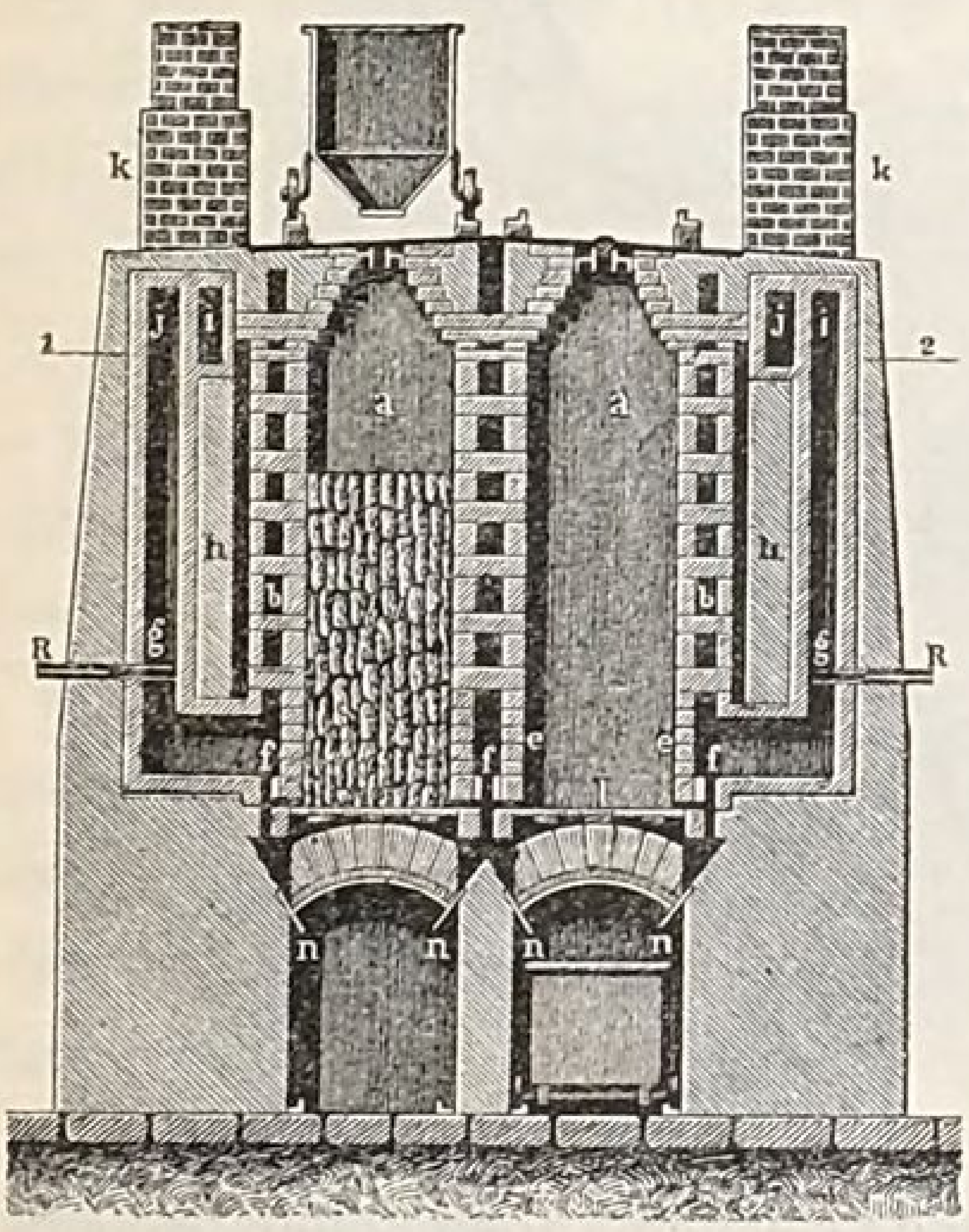
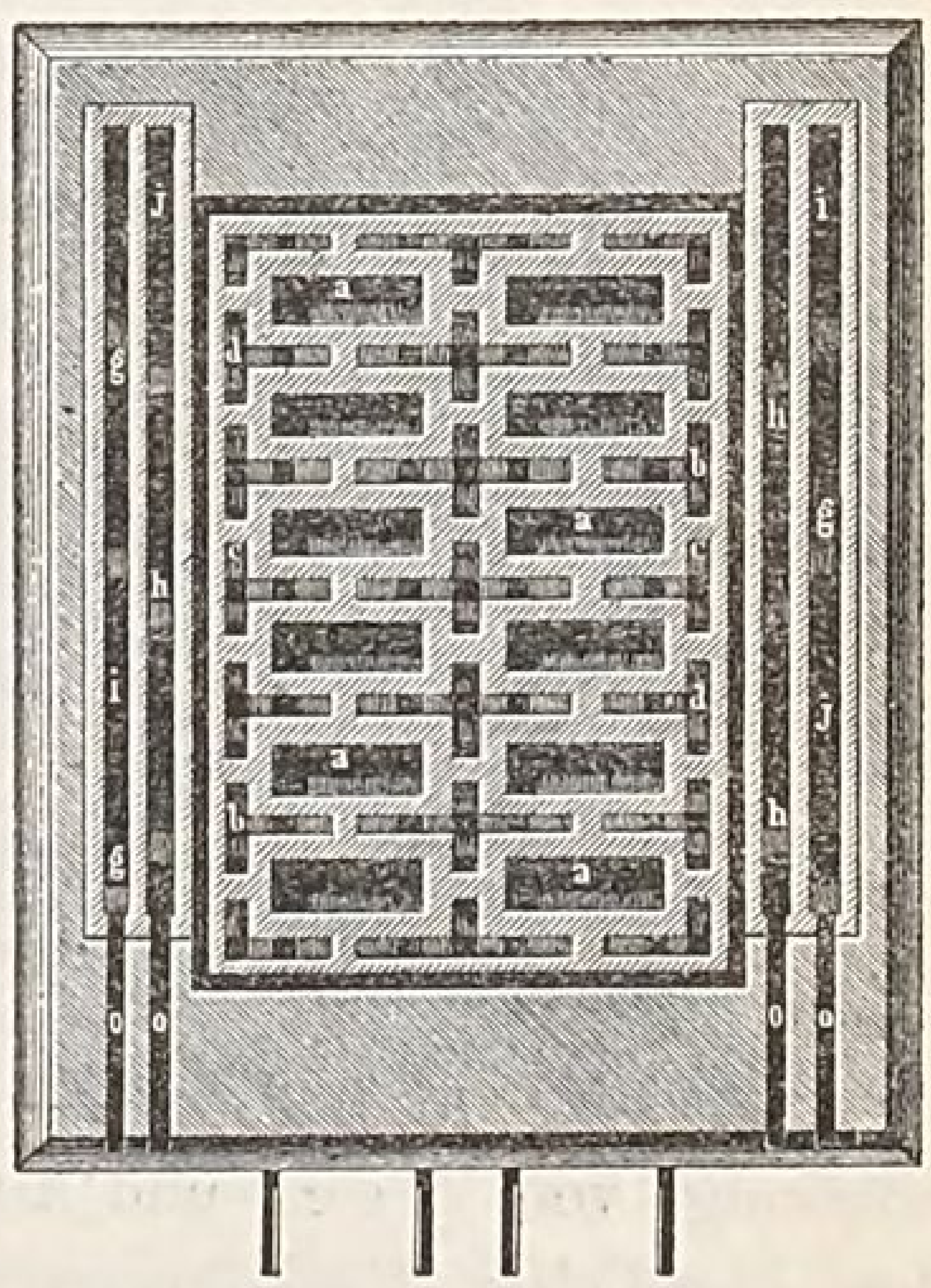


Fig. 184.

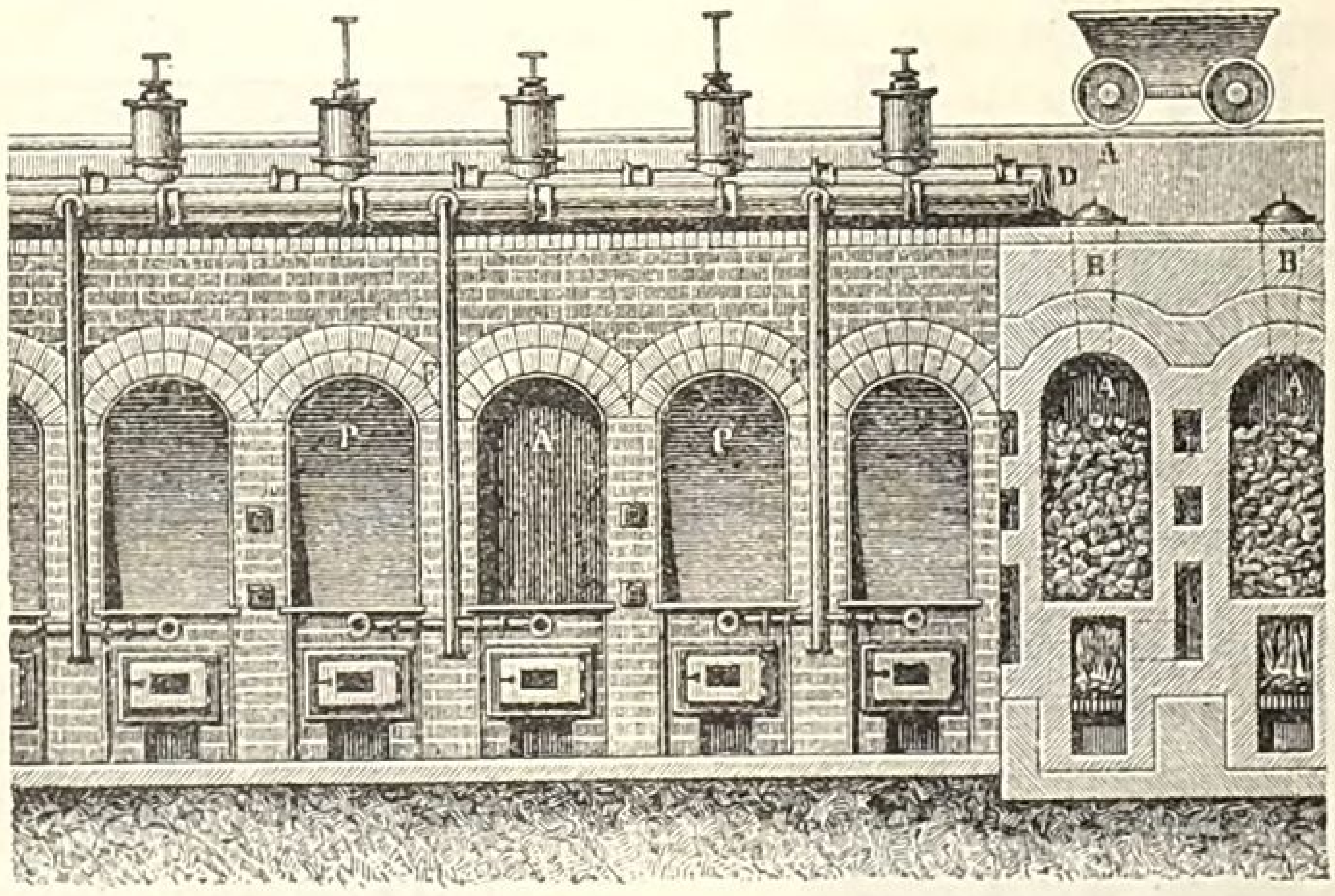


mäuer sind 12 bis 24 Schächte a von 5 m Höhe und einem inneren Querschnitte von 1100/330 mm oben und 1240/470 mm unten eingebaut, unten durch Klappthüre l und oben durch Deckplatten geschlossen. Die vollkommen freistehenden Schächte werden nur durch Bänder d gegen einander und gegen das Rauhgemäuer abgestützt. In verschiedenen Höhen führen die Abzugsöffnungen c die Gase nach den Räumen b, in welchen sie mit der durch f zuströmenden Luft verbrannt werden. Die Verbrennungsprodukte ziehen durch die vertikalen Kanäle g und h nach den horizontalen m und n, welche sie in den Schornstein führen. Den Zug und damit den Luftzutritt regelt man durch Schieber R.

Im Betriebe werden die Thüren l durch Kokslöschen zu unterst der Kohlen vor der Einwirkung der Hitze geschützt. Die Ladung von $1^1/_3$ T. Kohlen füllt den Ofen nur bis zu der 0,875 m hohen, zusammengezogenen Schüttzone an und schwindet bei der energischen Verkokung und unter dem eigenen Druck stark zusammen. Die Brenndauer beträgt 24 Stunden, das Entleeren erfolgt durch Klappthüren l mit Hülfe eines von aussen aufzusteckenden Schlüssels; die Koks fallen in untenstehende Wagen. — Die Schwierigkeit und Kostspieligkeit des Baues wie der Reparaturen hat in der Folge die Verbreitung der Oefen behindert.

Werden im *Appolt*ofen die bei der trockenen Destillation entstehenden Gase verbrannt, so gestattet, wie erwähnt, der *Carvès*ofen (Fig. 185, *Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers) die Ge-

Fig. 185.



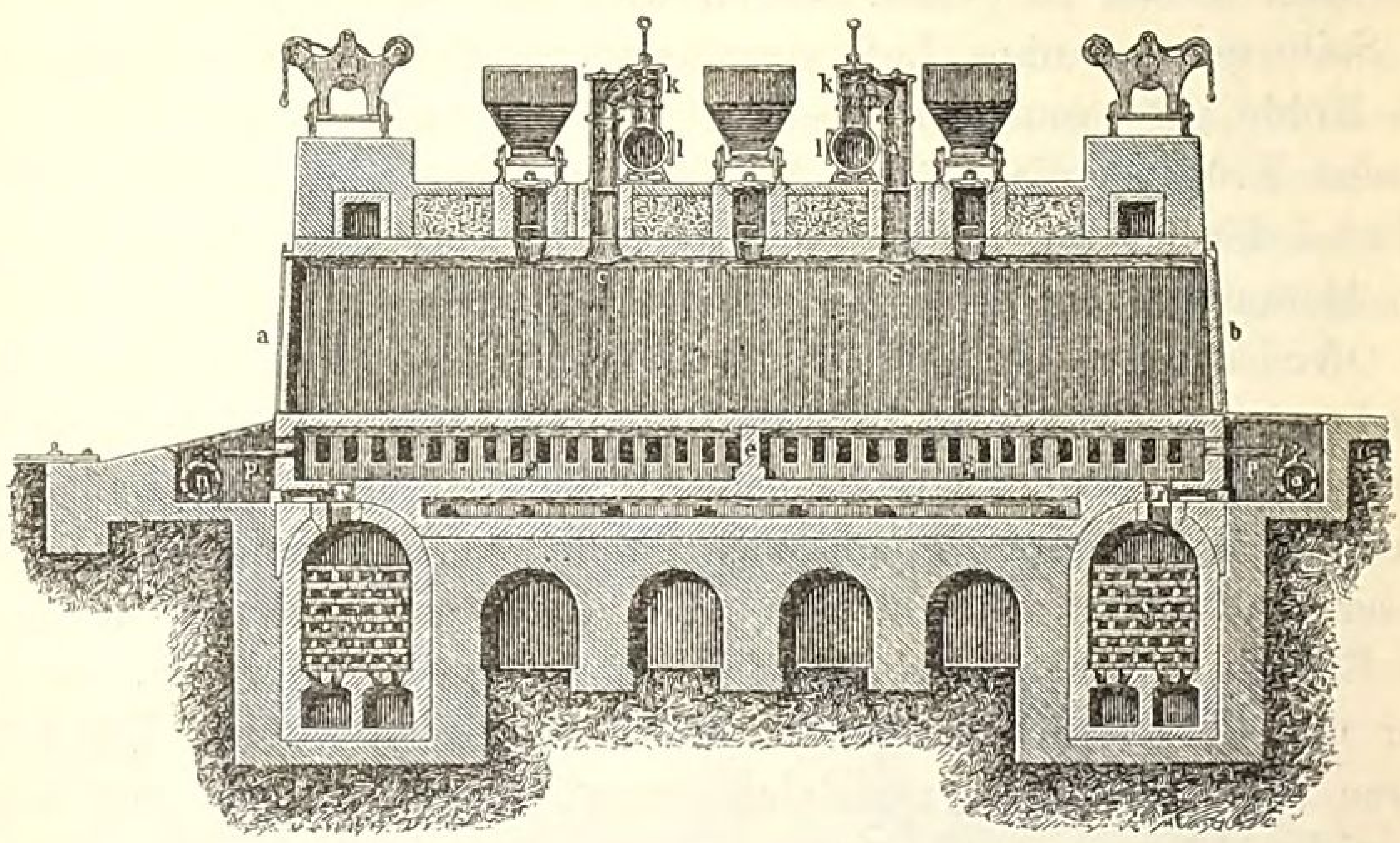
winnung von Teer und Ammoniak. „Eine Anzahl Oefen" (liegender, länglicher Verkokungsräume) „sind seitlich aneinander gebaut; horizontale Zickzackkanäle sind sowohl in den seitlichen Scheidewänden als auch unter der Sohle jedes Ofens angelegt. An einem Ende des Sohlkanals ist eine kleine Rostfeuerung angebracht; über der Feuerthür ist eine Ausströmungsöffnung für das Koksofen-Gichtgas, um das auf dem Rost brennende Material zu entzünden. Man braucht hier nur sehr wenig Brennmaterial, nämlich etwas Koksabfall, nur um das Feuer immer brennend zu erhalten, und der Rost braucht nur alle 24 Stunden beschickt zu werden. Die Verbrennungsprodukte gehen von hier aus in einem Kanal unter der Ofensohle bis zu dem entgegengesetzten Ende und kommen in einem darunter liegenden zweiten Kanal

nach dem Feuerrande zurück; dann steigen sie in der Scheidewand zu dem obersten der drei Horizontalkanäle auf und steigen in diesem auf einem Zickzackwege ab, um schliesslich in einem Horizontalkanale nach dem Kamin zu gehen. Mithin wird der Ofen von unten und von der Seite geheizt, ohne Luft einzulassen und Koks darin zu verbrennen. Die Kohle wird von oben beschickt und gleichmässig ausgebreitet vermittelst Krücken, die an den Arbeitsthüren eingeführt werden, welche während der Operation dicht verschmiert sind; sie dienen am Schlusse zum Herausdrücken des Koks mittelst eines Stempels. In der Mitte der Ofendecke ist das Gasrohr mit hydraulischem Ventil, welches den Durchgang vermittelst eines Vorsprunges schliesst, der nach unten in eine ringförmige, seinen Sitz umgebende Höhlung hineinreicht, in welcher er in den bei früheren Operationen gebildeten Teer und Ammoniakwasser hineinreicht. Die flüchtigen Produkte streichen durch ein System von Röhren, welches durch äussere Benetzung abgekühlt ist, so dass Teer und Gaswascher verflüssigt und abgeschieden werden. Die Kühlröhren sind zu einer pyramidalen Gruppe arrangiert und von einem mit vielen Löchern durchbohrten Wasserrohre überragt. Hierauf geht das Gas in Gaswascher (Scrubber), wo mehr Ammoniakwasser gebildet wird, welches man durch wiederholten Gebrauch in den Waschern bis zur Sättigung anreichert. Nunmehr seiner wertvollen Nebenprodukte beraubt, wird das Gas durch Röhren nach der Ausströmungsöffnung über die Rostfeuerung geführt und verbrannt. Die Bewegung der Gase in den Oefen durch die Kühlröhren, Wascher und zurück zur Feuerung geschieht vermittelst eines Exhaustors. Das Ausdrücken einer fertigen Beschickung vermittelst des Dampfstempels, welcher auf Schienen vor jeden Ofen gebracht werden kann, und die Neubeschickung aus den schon über den Mannlöchern bereit stehenden Wagen braucht nur 10—15 Minuten in Anspruch zu nehmen. Der ausgezogene Koks wird abgelöscht und ist die Qualität dem aus Bienenkorböfen überlegen, besonders seitdem man die Oefen verengert hat (zuletzt auf 0,6 m); in der That wächst die Härte des Koks mit Verringerung der Ofenweite, weil die dünnere Schicht Kohlen dadurch in intensivere Hitze kommen kann". *(Lunge.)*

Zum Schlusse sei noch in Fig. 186—188 (*Muspratt*) der Regenerativkoksofen von *Otto-Hoffmann* abgebildet. „Dieses Ofensystem, welches die Gewinnung der Nebenprodukte zuerst in einer befriedigenden und betriebssicheren Weise in Deutschland sowie dem Auslande gegenüber zur Durchführung gebracht hat, steht auch zur Zeit noch im Vordergrunde der industriellen Anwendung. Im Jahre 1891

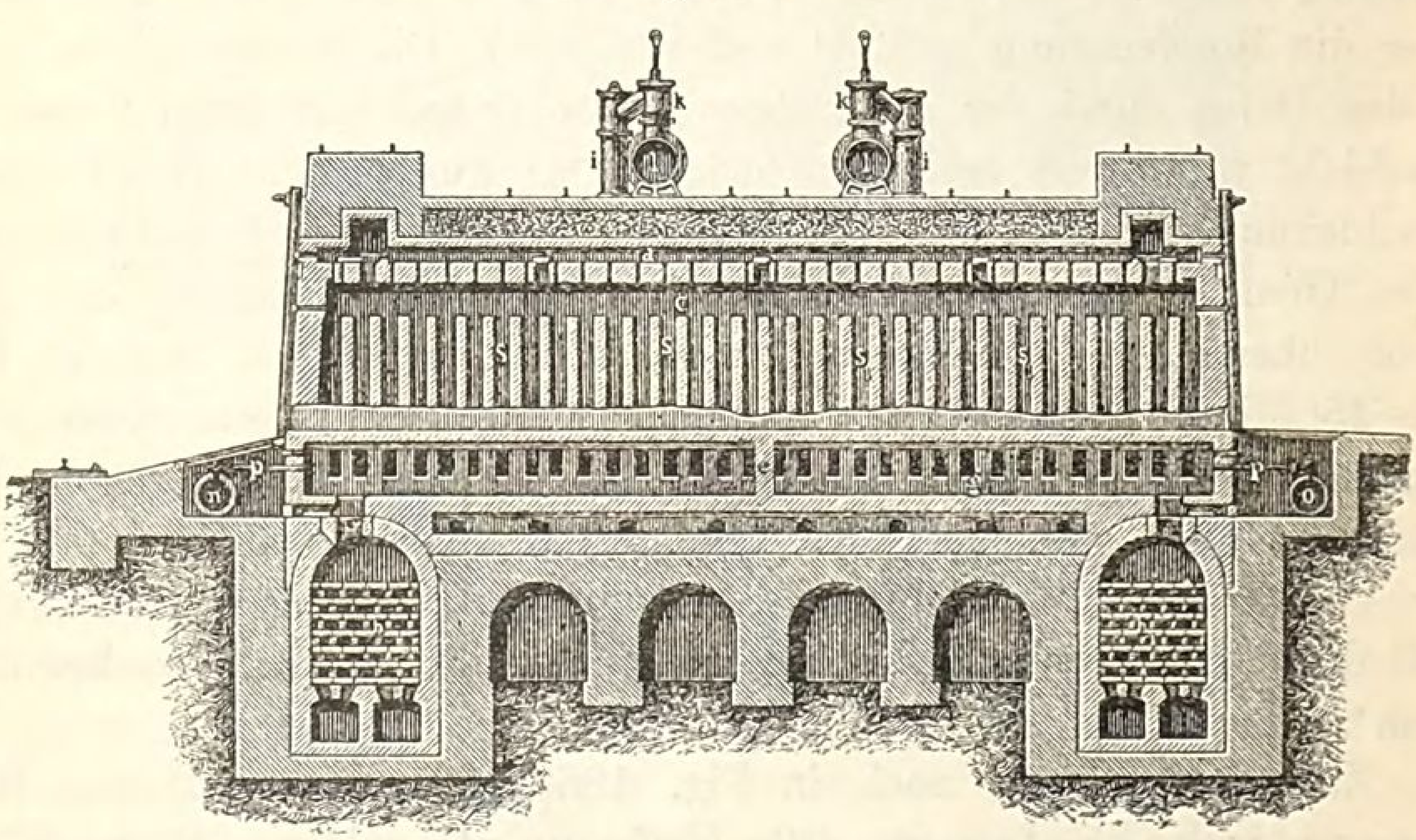
standen in Deutschland 1205 dieser Oefen im Betrieb, und zwar im Ruhrgebiete 470, in Oberschlesien 705, im Saargebiete 30 Oefen. In

Fig. 186.



Mährisch-Ostrau wurden 60 Oefen errichtet. Wenn im Verhältnis zur Gesamtzahl der in Deutschland vorhandenen Koksöfen (am 1. Jan. 1892

Fig. 187.

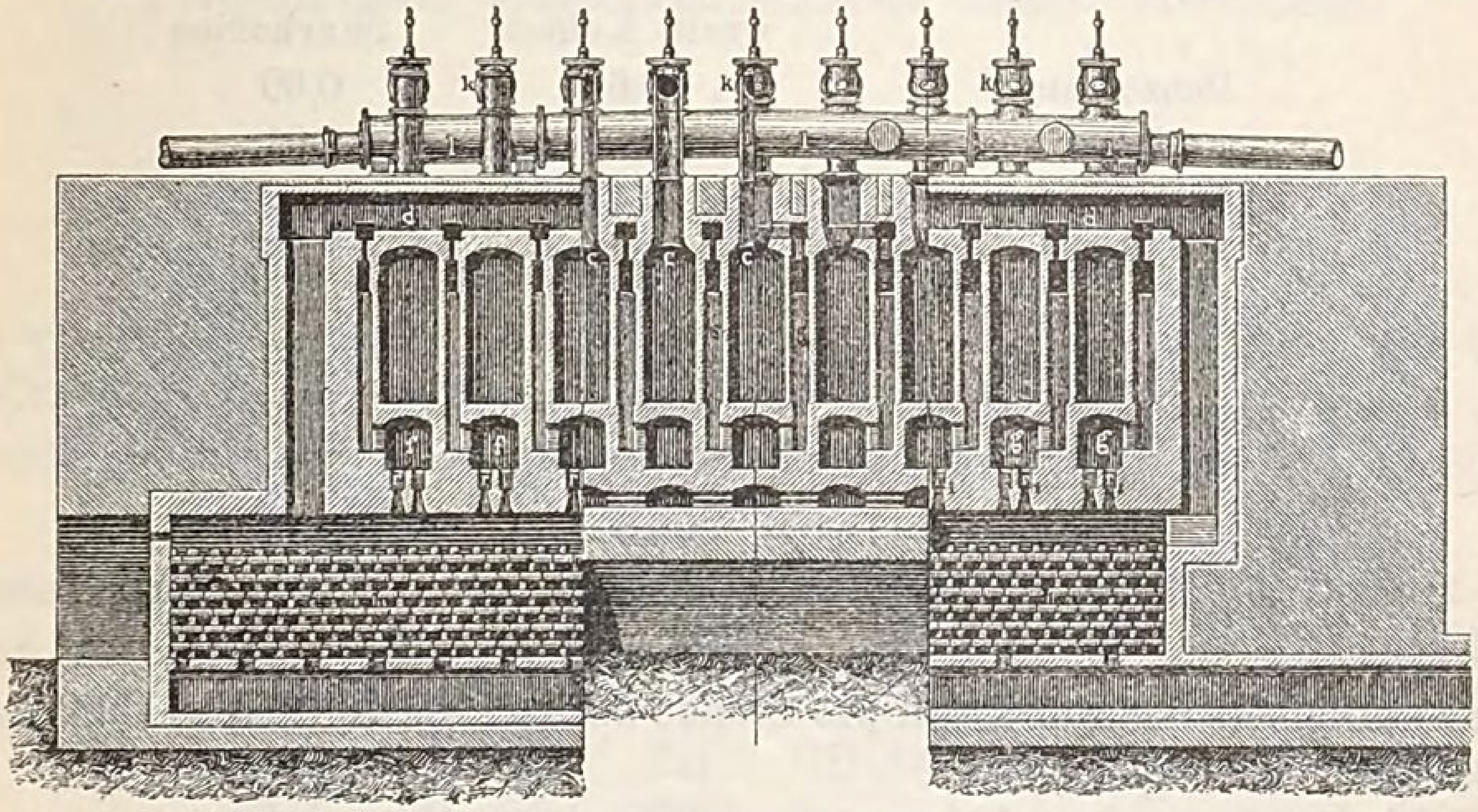


im Betrieb 15 726 Stück) die Verbreitung dieser Oefen nicht rascheren Fortgang genommen hat, so dass etwa nur 1350 Oefen, noch nicht 10 % der betriebenen Oefen mit Einrichtungen zur Gewinnung der Nebenprodukte versehen sind, so hat dieser Ausdehnung der hohe Be-

trag der Anlagekosten — für eine Gruppe von 60 Oefen 760 000 Mark — entgegengestanden.

In einer Gruppe von 60 Oefen ist jeder Ofen 9—10 m lang, 0,6 im Lichten weit, 1,6 hoch mit der Verjüngung von 0,1 m, der Abstand von Mitte zu Mitte 0,95 m; der Ofen ist mittelst der Vorder- und Hinterthür geschlossen; die Beschickung erfolgt durch das Gewölbe. In jeder Kammer befinden sich an einer Langseite in Höhe der Gewölbekämpfer 29—32 Abzugsöffnungen, welche in den oberen Horizontalkanal d, der in der Zwischenmauer gelegen, führen, und in welchen

Fig. 188.



auch die sämtlichen, ebensovielen Vertikalzüge in der Seitenwand münden. Jeder Sohlkanal ist in der Längsachse des Ofens durch eine Scheidewand c in zwei Hälften f und g geteilt. Jede dieser Hälften ist mit einem Regenerator h und h, für die Lufterhitzung verbunden und steht abwechselnd mittelst Wechselklappe entweder mit der Luftzuführung oder mit dem Schornstein in Verbindung.

Die aus der zu verkokenden Kohle sich entwickelnden Gase gehen durch die Oeffnungen c in die Steigrohre i und Vorlagen l bei geöffnetem Ventil ab; aus der Vorlage l werden die Gase zu den Wasch- und Verdichtungsapparaten gesaugt und gehen entteert durch das Rohr m (Fig. 186) zu den Oefen zurück, entweder in das Rohr n auf der einen Seite der Batterie oder in das Rohr o auf der andern Seite der Oefen. Bei jedem Ofen kommunizieren die Röhren n und o mit den Bodenkanälen f und g durch kleine Einlassröhren p.

Die Oefen haben eine Füllung von 5750 kg trockener oder 6500 kg

nasser Kohlen, welche in etwa 48 Stunden entgast werden; das Ausbringen, welches natürlich von der Zusammensetzung der Kohlen abhängt, ist in Westfalen an Koks (für trockene Kohlen) auf 75—77 % (gegen früher 67,7 %), an Teer auf 2,5—3 %, an Ammonsulfat auf 1,9—2 % festgestellt. Die oberschlesische Kohle liefert bis 4½ % Teer und 1,25 % Ammoniak; die Saarkohlen bringen nur 1 % Ammoniak. Die Temperatur im Sohlkanal wurde zu 1200—1400°, in den Seitenwänden zu 1100—1200°, im Regenerator beim Beginn der Luftzuführung zu 1000°, am Ende derselben zu 720°, im Kamin zu 420° ermittelt.

Die aus den Kammern abziehenden Gase enthalten in Volumprozenten, für westfälische und Saarkohlen ziemlich übereinstimmend:

	westf. Kohlen	Saarkohlen
Benzoldampf	0,61	0,60
Aethylen	1,63	1,61
Schwefelwasserstoff	0,43	0,42
Kohlensäure	1,41	1,39
Kohlenoxyd	6,49	6,41
Wasserstoff	53,32	52,69
Methan	36,11	35,67
Wasser	—	1,21
	100,00	100,00

Pro Tag und Ofen erhält man neben Teer und Ammoniak einen Ueberschuss von 200 cbm Gas, von dem 100 cbm genügen, um in einem Doppelflammrohrkessel pro Stunde auf 100 qm Heizfläche 1500 kg Dampf zu erzeugen.

Der Teer aus dem Koksofenbetrieb besteht aus

0,9 — 1,06	%	Benzol
4,26— 5,26	„	Naphtalin
0,57— 0,64	„	Anthracen
circa 50	„	Pech
„ 40	„	anderen Rückständen.

Litteratur: *Schilling*, Handbuch der Steinkohlengasbereitung. — *Lunge*, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. — *Drehschmidt*, Leuchtstoffe. (*Muspratt!*) — *Kosmann*, Heizstoffe (*Muspratt!*).

TROCKENE DESTILLATION DES HOLZES.

Allgemeines. Bei der trockenen Destillation des Holzes (vgl. pag. 15) erhalten wir wie bei der Steinkohlendestillation viererlei Produkte: Gas (vgl. pag. 914.), wässriges Destillat: Holzessig, teeriges Destillat: Holzteer, Rückstand: Holzkohle (vgl. pag. 25).

Im Holzessig sind nachgewiesen:

Ameisensäure $H.CO^2H$, Essigsäure $CH^3.CO^2H$, Propionsäure $C^2H^5.CO^2H$, Buttersäure $C^3H^7.CO^2H$, Baldriansäure $C^4H^9.CO^2H$, Capronsäure $C^5H^{11}.CO^2H$.

Crotonsäure $CH^3.CH = CH.CO^2H$, Isocrotonsäure $CH^2 = CH.CH^2.CO^2H$, Angelikasäure $C^4H^7.CO^2H$.

Brenzschleimsäure $C^4H^3O.CO^2H$.

Methylalkohol $CH^3.OH$. Allylalkohol $CH^2 = CH.CH^2OH$. Aethylalkohol(?) $CH^3.CH^2OH$.

Aldehyd $CH^3.COH$. Furfurol $C^4H^3O.COH$, Methylfurfurol $CH^3.C^4H^2O.COH$.

Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methyläthylketon $CH^3.CO.C^2H^5$.

Essigsäuremethyläther $CH^3.CO^2CH^3$, Dimethylacetal $CH^3.CH(OCH^3)^2$; γ Valerolacton $CH^3.CH.CH^2.CH^2CO$ (mit Brücke $—O—$ zwischen CH und CO).

Brenzkatechin $C^6H^4(OH)^2$.

Ammoniak NH^3.

Methylamin NH^2CH^3, Dimethylamin $NH(CH^3)^2$, Trimethylamin $N(CH^3)^3$.

In Holzteer haben wir von Kohlenwasserstoffen

Paraffine C^nH^{2n+2}.

Toluol $C^6H^5CH^3$, Xylol $C^6H^4(CH^3)^2$, Cumol $C^6H^5CH(CH^3)^2$, Cymol $CH^3.C^6H^4.C^3H^7$.

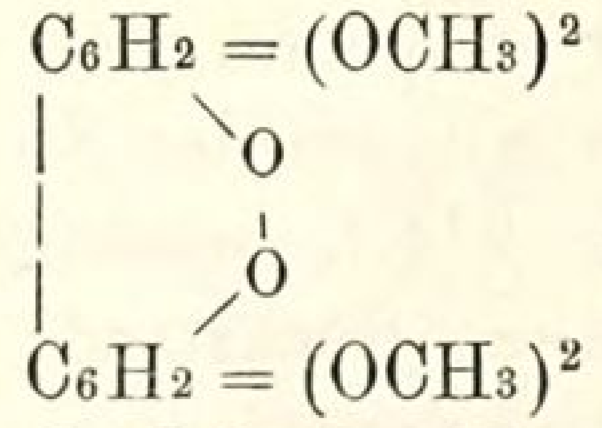
Styrol $C^6H^5.CH = CH^2$. Naphtalin (?) $C^{10}H^8$, Reten $C^{18}H^{18}$, Chrysen $C^{18}H^{12}$,

ausserdem das Kreosot *Reichenbach's*, ein Gemenge, enthaltend

Phenol $C^6H^5.OH$, Kresole $CH^3.C^6H^4.OH$, Xylenole $(CH^3)^2.C^6H^3.OH$, Aethylphenol = Phlorol? $(C^2H^5).C^6H^4.OH$. Guajacol $C^6H^4(OCH^3)(OH)$, Kreosol $CH^3.C^6H^3(OCH^3)(OH)$;

ausserdem höher siedend: Pyrogalloldimethyläther $C^6H^3.(OCH^3)^2(OH)$; Methylpyrogalloldimethyläther $CH^3.C^6H^2(OCH^3)^2(OH)$, Propylpyrogallolmethyläther *(Pikamar)* $C^3H^7.C^6H^2(OCH^3)(OH)^2$, Propylpyrogalloldimethyläther $C^3H^7.C^6H^2(OCH^3)^2OH$.

(Aus dem Pyrogalloldimethyläther entsteht dann das Cedriret *Reichenbach's*, *Liebermann's* Coerulignon, ein Hexaoxydiphenylderivat:



. Das Pittakal *Reichenbach's* ist nach *Liebermann* ein Salz des Eupittons; dieses von *A. W. Hoffmann* als Eupittonsäure oder Pittakalsäure bezeichnet, ist eine zweibasische Säure $C^{25}H^{26}O^9$ oder $C^{19}H^8(OCH^3)^6O^3$ und entsteht unter Wasserstoffabspaltung aus 2 Mol. Pyrogallol- und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther:

$$2C^6H^3(OCH^3)^2OH + CH^3C^6H^2.(OCH^3)^2OH - 3H^2 = C^{25}H^{26}O^9.)$$

Wird Holz der trockenen Destillation unterworfen, so geschieht dies mit und ohne Verwertung der Nebenprodukte; wir haben demnach im Folgenden zu unterscheiden die eigentliche Holzdestillation (Holzessiggewinnung) und die gewöhnliche Holzverkohlung.

Holzdestillation. (Holzessiggewinnung.)

Allgemeines. Während bei der nachher zu besprechenden „Holzverkohlung" nur die Kohle gewonnen wird, die Nebenprodukte aber verloren gegeben werden, gewinnt man bei der eigentlichen „Holzdestillation" die wässerigen und teerigen Destillate; die bei der Destillation hinterbleibende Kohle (der gewöhnlichen Holzkohle

ähnlich) wird selbstverständlich gleichfalls verwertet. Die Ausbeute an Kohle, Holzessig, Teer und Gas schwankt sowohl nach der Holzart, als nach der Art des Erhitzens. *Senff* hat darüber Versuche angestellt und die Ausbeuten bei langsamer und bei rascher Destillation für verschiedene Holzarten festgestellt. Er erhielt z. B. aus:

		Gesamt-Destillat.	Teer	Essig		Essig-säure-aus-beute	Kohle		Gase
				Ausbeute	Säure-gehalt		Aus-beute	Gewichts-zunahme	
		kg	kg	kg	%	kg	kg	kg	kg
1. Hainbuche	a	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	b	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
2. Birke	a	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	b	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
3. Buche	a	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	b	44,35	4,90	39,45	9,70	3,86	21,90	8,45	33,75
4. Eiche	a	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	b	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
5. Fichte	a	45,37	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,36
	b	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,07

(Die Ausbeuten a beziehen sich auf langsame, b auf rasche Destillation. Nach dem Erkalten wurde die Kohle sofort gewogen; eine zweite nach mehrwöchentlichem Lagern ausgeführte Wägung ergab die Gewichtszunahme an der Luft. Bei „Fichte“ war a nicht völlig durchgekohlt.)

Aus seinen Versuchen ergiebt sich für gleiche Verkohlungsart:

1. Die gewichtlichen Ausbeuten an Holzessig, Teer, Kohle und Gas sind bei den verschiedensten Holzarten nicht wesentlich verschieden.

2. Sehr verschieden ist dagegen der Säuregehalt des Holzessigs bei Verwendung verschiedener Holzarten.

3. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Laubhölzer sehr vorteilhaft von den Nadelhölzern.

4. Stammholz giebt mehr Säure als Astholz.

5. Holz giebt mehr Säure als Rinde.

6. Gesundes Holz giebt mehr Säure als krankes.

Bei Vergleichung langsamer und rascher Verkohlung ergiebt sich:

1. Schnelle Verkohlung ergiebt mehr unkondensiertes Gas, auf Kosten der Ausbeute an Gesamtdestillat, wie an Holzkohle.

2. Die schnelle Verkohlung ergiebt ein bedeutend säureärmeres Destillat.

3. Die durch schnelle Verkohlung gewonnene Holzkohle ist bedeutend hyproskopischer, als die durch langsame Destillation erzeugte.

Destillation. Die Destillation des Holzes findet in Meileröfen, Kasten, stehenden, auch beweglichen (nach Beendigung der Destillation aus der Feuerung zu hebenden) Cylindern (Thermokesseln), meist aber in liegenden Cylindern (Retorten) statt. Diese Cylinder, aus Eisenblech oder Gusseisen hergestellt, von 2—3 m Länge und 1—1,5 m Durchmesser, liegen, passend verschlossen, in gemauerten Gewölben; sie werden, von einem Roste aus, mit direktem Feuer erhitzt, wobei sie durch Mauerung an den heissesten Stellen vor Ueberhitzung geschützt sind. Die Gase und Dämpfe entweichen durch ein Rohr und gelangen zunächst in eine Vorlage, wo die Hauptmenge des Teers kondensiert wird; die hier nicht verdichteten Dämpfe (Holzessig) treten in ein gekühltes Schlangenrohr. Teer und Essig werden in Fässern gesammelt; die nicht kondensierten Gase werden verbrannt (eventuell mit zur Retortenheizung verwendet).

Bezüglich des Verlaufes der Destillation liegen von *Clark* genauere Angaben (über trockene Destillation des in Amerika verwendeten Holzes von Pinus palustris) vor: „Man beschickt die Retorte mit dem harzreichsten Fichtenholz. Nachdem 2³/₄—3³/₄ Stunden erhitzt ist, beginnen die ersten Destillate überzufliessen, bei 175—235°, je nach dem Holze und der Wärmeregulierung. Das Wasser hat zu Anfang eine grüne Farbe (enthält etwas aufgelöstes Kupfer) und ein spezif. Gewicht von 1,0075—1,010. Bald darauf fliesst es klar aus dem Kühlrohr mit einem spezifischen Gewicht von 1,000 und enthält während der ersten Stunden der Destillation nur unbedeutende Mengen Essigsäure. Die leichten Oele, welche das Wasser von Anfang an begleiten, und deren Menge mit dem Fortschreiten der Destillation zunimmt, haben ein spezifisches Gewicht von 0,87—0,88 und eine tiefrote Farbe, welche in grösseren Schichten schwarz erscheint. Die Hitze in der Retorte soll in den ersten 12—15 Stunden 288° nicht übersteigen. Das spezifische Gewicht der leichten Oele nimmt allmählich zu, da kreosotartige Stoffe in dieselben eintreten. Sobald das Wasser beträchtliche Mengen Essigsäure enthält und eine genügende Menge der leichten Oele gewonnen ist, erhöht man die Temperatur auf 315°. Das spezifische Gewicht der Oele beträgt nun bis 0,98, der Hauptteil der Essigsäure geht über und das Gewicht der wässerigen Säure beträgt 7—8° Twaddle. Bei 400° ist das sezifische Gewicht des Oeles und der Säure gleich, und bei 450° hört man mit dem Erhitzen auf. — Der Retortenrückstand hat folgende Zusammensetzung:

Wasser . . .	3,41 %	
Asche . . .	0,54 „	
Kohlenstoff . .	63,80 „	
Flüchtige Stoffe	32,24 „	

Die Gase, welche sich bei der Destillation bilden, werden aus dem Verdichter weggesogen, gelangen in einen Scrubber, werden hier von den mitgerissenen Teerteilchen befreit und schliesslich in einem Gasometer gesammelt. Das Gas dient zum Heizen der Retorten u. dergl. — Zwischen zwei Erhitzungen sind 8—9 Stunden zum Abkühlen der Retorten, zum Leeren und Wiederfüllen derselben notwendig. 16 Destillationen von je 1 1/3 Klafter oder 2075 kg Holz lieferten im Mittel:

Leichte Oele sp. Gew. 0,875—0,950	Kienöl 0,950—1,040	Essigsäure 1,020 = 4° Tw.	Holzkohlen
52 Liter	278 Liter	700 Liter	686 kg

Von den Hauptprodukten bildet die Säure, sp. Gew. 1,020, 34,37 %, das Oel 15,94 %, die Holzkohle 33,04 % und das Gas 16,64 %. (*Wagner*'s Jahresb.)

Holzessig; Holzgeist. Der vom Teer abgehobene „rohe Holzessig“ enthält als technisch zu verwertende Anteile den Methylalkohol („Holzgeist“) und die Essigsäure. Die Verarbeitung ist verschieden, je nachdem neben Methylalkohol auf „gereinigten Holzessig“ oder auf „Essigsäure“ gearbeitet wird.

Im letzteren Falle neutralisiert man am besten, ohne vorher zu fraktionieren, die Essigsäure des „rohen Holzessigs“ mit Kalk und treibt dann den „Holzgeist“ ab. Soll dagegen „gereinigter Holzessig“ dargestellt werden, so trennt man durch fraktionierte Destillation den niedrer siedenden „rohen Holzgeist“ von dem höher siedenden „gereinigten Holzessig“. Der so gewonnene Holzgeist enthält neben Essigsäure auch noch leichtflüchtige Bestandteile des rohen Holzessigs (Aldehyd, Aceton, Essigsäuremethyläther, Acetal etc.), die man durch wiederholte Rektifikationen über Kalk zu entfernen sucht. Um das stets noch bleibende Aceton zu entfernen, das bei Darstellung von Anilinfarben nachteilig wirken würde, behandelt man in der Siedehitze mit Chlor, trennt durch Destillation von den Chloracetonen und rektifiziert über Kalk. Zur Darstellung von reinem Methylalkohol wird der „Holzgeist“ in Ester (meist den Oxalsäureester) übergeführt und aus diesen durch Verseifung mit Alkali gewonnen.

(Aceton wird hier meist nicht isoliert, dasselbe wird vielmehr durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk gewonnen.)

Was dann die Essigsäure betrifft, so wird der „destillierte Holzessig“ entweder direkt verwendet oder vorher durch partielle Oxydation gereinigt. Nach dem hiezu von *Rothe* angegebenen Verfahren lässt man den destillierten Holzessig über Koksstückchen herunterrinnen und oxydiert durch entgegenströmende, auf 50 ° C. erwärmte Luft; die abfliessende Essigsäure ist klar, von rein saurem Geschmack und zur Darstellung sämtlicher Acetate geeignet.

Zur Darstellung reiner Essigsäure neutralisiert man den Holzessig mit Kalk oder kohlensaurem Natrium, reinigt die Acetate und scheidet daraus die Essigsäure ab.

Wird mit Kalk gearbeitet, so setzt man dem Holzessig Kalkmilch bis eben zur alkalischen Reaktion zu, wobei ein Teil der teerigen Verunreinigungen sich abscheidet. Die geklärte Lösung wird konzentriert unter Verflüchtigung öliger Stoffe, mit etwas Salzsäure schwach angesäuert (nachmalige Scheidung teeriger Stoffe) und dann eingedampft. Der essigsaure Kalk wird nun zur Zerstörung (Oxydation) teeriger Stoffe geröstet, wobei nicht über 230—250 ° gegangen werden darf, da sonst unter Acetonbildung das Acetat selbst zersetzt würde. Das gereinigte Kalksalz wird im Destillierapparate mit Schwefelsäure oder besser mit Salzsäure zersetzt und hierauf die Essigsäure abdestilliert. Man erhält ein etwa 50 %iges Produkt von 1,058—1,061 spez. Gewicht. Die Säure ist frei von Salzsäure, hat aber noch schwach empyreumatischen Geruch, den man durch Rektifikation über Kaliumbichromat beseitigt.

Zur Gewinnung reiner Essigsäure unter Vermittelung des Natriumsalzes wurde früher das Kalksalz mittelst Natriumsulfates umgesetzt, jetzt neutralisiert man richtiger direkt den Holzessig mit calcinierter Soda, lässt die ausgeschiedenen Teerbestandteile sich absetzen, treibt (bei Verwendung rohen Holzessigs) den Holzgeist ab und lässt, nach dem Verdampfen, das Natriumacetat auskrystallisieren. Das so erhaltene, durch Centrifugieren gereinigte „Rotsalz“ wird durch systematische Krystallisation gereinigt, durch Schmelzen entwässert und geröstet, schliesslich umkrystallisiert.

Daraus erhält man durch Zersetzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure wässerige Essigsäure, mit conc. Säure Eisessig. Im letzteren Falle wird das krystallisierte Acetat, $C^2H^3O^2Na . 3H^2O$, entwässert; es schmilzt beim Erhitzen zuerst im Krystallwasser und wird dann wieder fest; dann wird zum Austreiben der letzten Wasserreste

weiter erhitzt, bis das nun wasserfreie Salz nochmals schmilzt. Dieses wasserfreie Acetat wird durch konzentrierteste Schwefelsäure zerlegt; die abdestillierte fast wasserfreie Essigsäure wird schliesslich durch Rektifikation oder durch Auskrystallisieren des Eisessigs geschieden.

Die Essigsäure wird vielfach in Laboratorien, dann im Fabrikbetrieb bei Herstellung von Farbstoffen verwendet. Auch als Speiseessig findet die verdünnte gereinigte Säure Verwendung; oft wird auch sehr hochprozentige Säure als (vor dem Gebrauch zu verdünnende) „Essigessenz" in den Handel gebracht. Thonerde-, Eisen- und Chromacetate finden als Beizen in der Färberei und Druckerei Anwendung; auch Kupfer- und Bleiacetate (Grünspan, Bleiessig, Bleizucker) werden vielfach gebraucht.

Bezüglich der Ermittelung des Gehaltes der Essigsäure sei daran erinnert, dass das spezif. Gewicht der wasserfreien Essigsäure (1,0553) sich beim Verdünnen erhöht durch Bildung des „Trihydrates" $CH^3 . C(OH)^3$ und dass erst dann (von 1,0748 ab) bei Zusatz von weiterem Wasser zum Trihydrat wieder Abnahme des spezifischen Gewichtes eintritt. Es ist deshalb oft Gehaltsbestimmung durch Titration erforderlich, da z. B. einem spezif. Gewichte von 1,0553 eine 100proz., aber auch 43proz. Säure entspricht und erst unter 1,0553 die Zahlen eindeutig werden. (Ueber die Spritessigfabrikation vgl. pag. 850 ff.)

Holzteer. Der Holzteer, dessen Bestandteile oben angegeben, ist sehr verschieden nach der Holzart, aus der er erhalten. Er wird z. T. direkt verfeuert oder zu konservierenden Anstrichen verwendet, z. T. (der Buchenholzteer besonders) weiter aufgearbeitet, wie gezeigt werden soll. Der aus Nadelhölzern hergestellte Teer, sehr terpentinreich, liefert das Kienöl (vgl. pag. 951), das zur Firniss-, Lack- und Oelfarbenbereitung Verwendung findet. Birkenteeröl dient zur Präparation des Juchtenleders.

Aus dem Buchenholzteer wird das Kreosot gewonnen, das von *Reichenbach* 1832 entdeckt und anfänglich häufig mit der rohen Carbolsäure (dem „unechten Kreosot" des Steinkohlenteers, 1844 von *Runge* entdeckt) verwechselt wurde, bis *Gorup-Besanez* (1851), *Hlasiwetz* (1858) u. A. die Verschiedenheit nachwiesen.

Zu seiner Darstellung werden durch fraktionierte Destillation die leichten und schweren Oele des Buchenholzteers geschieden; erstere finden Verwendung wie Benzin, letztere dienen zur Imprägnation oder werden auf Kreosot verarbeitet. Zu dem Behufe werden sie mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole löst, die Natron-

lösung von den ungelösten Kohlenwasserstoffen getrennt und mit Schwefelsäure zerlegt. Die Phenole werden dann fraktioniert und der von 200—220° übergehende Teil als „Kreosot" geschieden. Das medizinisch, auch zum Schnellräuchern benutzte Kreosot besteht in der Hauptmenge aus Guajacol und Kreosol; ausserdem enthält es Methylkreosol, Kresole, Xylenole und vielleicht Phlorole, sowie sonstige phenolartige Körper (vgl. pag. 948).

Holzverkohlung.

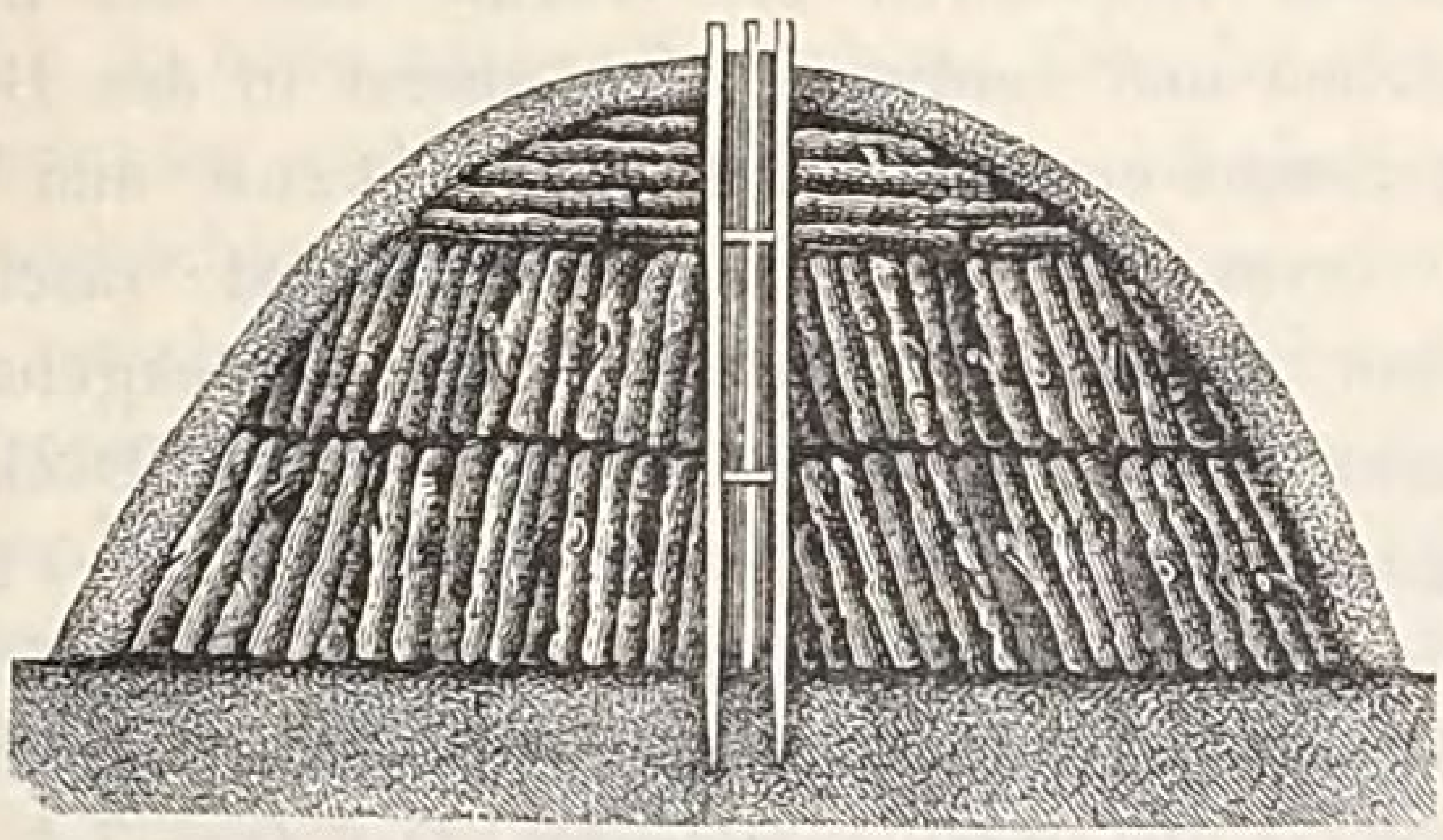
Allgemeines. Während bei der „Holzdestillation" ausser der Holzkohle auch die sonstigen Produkte der Destillation gewonnen werden können, arbeitet die „Holzverkohlung" nur auf die Kohle. Hier haben wir zu besprechen die Meilerverkohlung („Waldköhlerei"). Es werden für die Meilerverkohlung Nadel- und Laubhölzer verwendet; am besten wird das Holz im Winter gefällt, wo es am saftärmsten ist (vgl. pag. 16). — Bezüglich der Bedeutung, Verwendung und Zusammensetzung der Holzkohle ist pag. 25 zu vergleichen; der Verwendung der Holzkohle zur Filtration, bezw. Reinigung von Spiritus und Ammoniak ist bereits früher gedacht.

Meilerverkohlung. Die zur Verkohlung dienenden Meiler sind regelmässig geschichtete Holzstösse, die mit einer Decke von Erde oder Rasen zur Beschränkung des Luftzutrittes versehen sind. Man unterscheidet zwei Hauptarten: stehende und liegende Meiler. Bei den stehenden Meilern werden die zu verkohlenden Holzscheite meist in aufrechter oder schräger Stellung um einen Mittelpunkt (Quandel, Quandelpfahl oder Quandelschacht) in mehreren Lagen übereinander aufgestellt; der ganze Haufen erhält eine halbkugelförmige oder paraboloidische Gestalt. Die liegenden Meiler (Haufen) bilden ein längliches Viereck, in welchem das Holz senkrecht zur Längsrichtung aufgeschichtet ist. Zwischen diesen Hauptarten kommen zahlreiche Abänderungen vor.

Zur Verkohlung in liegenden Meilern, deren einer in Figur 189 (*Muspratt*) abgebildet ist, wählt man einen vor Wind geschützten Ort im Walde, ebnet den Boden und stampft ihn fest. Der Mittelpunkt wird durch einen starken geraden Stamm, den Quandel, oder (wie hier) durch einen aus drei Pfählen errichteten Quandelschacht gebildet; um diesen schichtet man die übrige Masse des

Holzes, z. B. in der hier gezeichneten Art, zum Haufen; der obere Teil, die Haube, wird durch horizontal liegende Scheite gebildet.

Fig. 189.



Im unteren Teil des Haufens lässt man von einer Seite einen Kanal frei, der bis an den Quandel reicht und zur Entzündung des Meilers dient. Ist der Haufen gerichtet, so schreitet man zur Bedeckung. Zu dem Zwecke wird rund um den Haufen eine etwa 160 mm hohe Schicht von Reisig, welches durch in den Boden befestigte Gabeln zusammengehalten wird, ausgebreitet, diese nennt man die Rüstung; sie dient dazu, der Luft anfangs freien Zutritt, den Dämpfen einen Ausweg zu gestatten und die Decke tragen zu helfen. Die Decke umhüllt den ganzen Haufen und beschützt die glühenden Kohlen vor dem zu reichlichen Zutritte der Luft. Man belegt den ganzen Meiler zuerst mit Rasen und bringt über diesen ein Gemenge von Erde und feuchtem Kohlenklein. Ueber der Haube macht man die Decke am stärksten, weil dort der Dampf und die entwickelten Gase den grössten Druck ausüben. Es ist wichtig, dass dort kein Dampf entweiche, weil sonst ein zu starker Zug entstehen würde; die aufwärts steigenden Verbrennungsprodukte sind dadurch gezwungen, sich anderswo einen Ausweg zu suchen, und finden ihn in der Rüstung am Fusse des Meilers. Sie haben dann das ganze Holz durchdrungen, an dieses einen Teil ihrer Wärme abgegeben und so die Destillation und Verkohlung derselben bewirkt.

Um die Verkohlung in Gang zu bringen, wirft man von oben eine Partie glühender Kohlen in den Quandelschacht, füllt den übrigen Raum mit Reisig und wartet ab, bis dies in Brand gekommen und verzehrt ist. Dann giebt man noch eine Füllung Reisig nach und verschliesst die Oeffnung in der Haube. Bald hat man im Innern ein lebhaftes Feuer, das anfangs noch dadurch verstärkt wird, dass man oben und an den Seiten Oeffnungen anbringt und so den Zug verstärkt. „Nach einiger Zeit verschliesst

man diese Oeffnungen wieder, die Gase und Dämpfe finden keinen Ausweg mehr, verteilen sich daher durch die ganze Masse des Holzes und entweichen endlich durch die Rüstung. Dabei tritt das erste Stadium des Prozesses ein, durch die Wärme wird das hygroskopische Wasser ausgetrieben und verdichtet sich zuerst in der Decke, so dass diese äusserlich feucht erscheint, das Schwitzen und Bähen des Meilers. Das erste Anfeuern muss möglichst rasch geschehen, weil sonst, wenn die Wasserdämpfe lange zurückgehalten werden, leicht Explosionen entstehen, wodurch entweder die Decke abgeworfen oder auch der ganze Meiler zertrümmert wird, das Werfen, Schlagen. Allmählich verändert sich die Farbe des Dampfes, sie verliert das dunkelgelbe Ansehen und wird heller grau; dadurch wird der zweite Abschnitt des Prozesses angedeutet. Der Quandel und ein Teil des ihn umgebenden Holzes, sowie ein grosser Teil der Haube sind verzehrt, die Decke bekommt leicht Risse. Der Köhler steigt dann auf den Haufen, entfernt rasch den obersten Teil der Decke, stösst den Quandel und die dabei liegenden Scheite zusammen, ersetzt sie entweder durch frisches Holz oder Brände (s. u.) und stellt die Decke wieder vollständig her, indem er nicht nur an den entblössten Stellen neues Material aufbringt, sondern auch jede schadhafte Stelle wieder ausbessert. Die Rüstung wird dann ebenfalls bedeckt und nur hie und da einige Oeffnungen angebracht, um dem Teer und den Gasen Raum zum Entweichen zu geben.

Die Destillation geht ununterbrochen vorwärts, die Verkohlung schreitet von innen nach aussen gehend fort, das Treiben. Während der Zeit hat man dafür zu sorgen, dass die Verkohlung überall gleichmässig geschieht, dass nicht ein Teil des Meilers unnütz verbrannt wird, während ein anderer Teil der Verkohlung entgeht. Das zu weite Vorschreiten der Verbrennung merkt man daran, dass die Decke an den Feuerlöchern anfängt einzusinken. Sobald dies geschieht, verschliesst man dies Zugloch durch Rasenstücke, Sand und Kohlenklein und leitet den Strom in die entgegengesetzte Richtung, indem man dort eine Oeffnung macht. Die am untern Teile des Meilers befindlichen Löcher nennt man die Fussräume. Um die Wärme auch in die äussersten Teile des Meilers zu leiten, bringt man nach einiger Zeit in der Mitte, der Brust, des Meilers einen Ring von Oeffnungen, die Brusträume, an, von denen je nach Bedürfnis, ein Teil oder einzelne zur selben Zeit in Thätigkeit sind. Bei grossen Meilern genügt selten eine Reihe von Brusträumen, man bringt dann zwei, selbst drei bis vier, untereinander an. Im obern Teile wirkt die Hitze von selbst genug;

es ist unnötig, dort den Zug noch mehr hinzulenken, da das dort befindliche Holz schon durch die aufsteigenden Wärmeströmungen hinreichend verkohlt wird. Anfangs dringt aus den Brusträumen ein dicker schwarzer Rauch hervor, dieser vermindert sich allmählich und verwandelt sich in helle blaue Wölkchen. Dies ist der Zeitpunkt, die Löcher zu verstopfen und neue einzustossen, bei denen dieselben Erscheinungen beobachtet werden. Zuletzt, nachdem das Zubrennen vollendet ist, erscheint eine helle Flamme, welche die Beendigung des ganzen Prozesses anzeigt. Sämtliche Räume werden darauf zugeworfen und der Meiler sich selbst überlassen, um die Glut zu ersticken und abzukühlen. Dieses wird sehr befördert, wenn man eine Lage nassen Sand oder feuchte Erde über die ganze Decke ausbreitet. Nach Verlauf von 24 Stunden entfernt man diese, sowie den grössten Teil der Decke, soweit dies geschehen kann, ohne die noch sehr heissen Kohlen mit der Luft in Berührung zu bringen, und schaufelt eine neue Lage nasser Erde darüber.

Manchmal lässt man den Meiler in diesem Zustande völlig erkalten. Nach einiger Zeit entfernt man die Decke, breitet die Kohlen auf dem Boden in einer dünnen Schicht aus und löscht noch glühende Kohlen durch Begiessen mit Wasser. Gewöhnlich macht man schon nach 36—48 Stunden nach der Gare des Meilers am Fusse eine Oeffnung und schafft aus dieser eine Quantität der noch glühenden Kohlen heraus, das Ziehen der Kohlen. Ein Arbeiter wirft das Loch sofort wieder zu, während der andere die glühenden Kohlen mit feuchtem Sande bedeckt oder mit Wasser ablöscht. Sobald diese soweit erkaltet sind, dass keine Funken mehr wahrgenommen werden können, wird eine neue Quantität gezogen u. s. f., bis der ganze Meiler abgeräumt ist.

Im Laufe der Verkohlung kommen noch mehrere Arbeiten je nach dem Gange der Verkohlung vor, z. B. das Füllen und Verwahren. Ersteres bezweckt die Ausfüllung der leeren Räume, welche aus verschiedenen Gründen im Innern des Meilers entstehen können und sich teils am Einsinken der Oberfläche zeigen, teils am Gehör wahrgenommen werden können, indem mittelst eines Hammers (Wahrhammer) an die Decke geschlagen und der Ton untersucht wird. Dieses Füllen geschieht in der Weise, dass man an der betreffenden Stelle die Decke wegräumt, die Kohlen mit der Füllstange in die Höhlung fest hinabstösst, die Vertiefung mit Holz oder Kohlen ausfüllt und eine neue Decke giebt. Diese kann in der Zeit zwischen Anzünden und Schwitzen durch kleine Explosionen im Innern des Meilers abgeworfen werden (das Schütteln). Unter Verwahren

versteht man die Arbeiten, welche vom Köhler allabendlich vorgenommen werden, um einen unregelmässigen Gang oder ein Anbrennen des Nachts zu verhüten, als Herstellung der Füllen, Befeuchtung der Stübbe auf dem Meiler mit Wasser, Zuwerfen der Rauchlöcher beim Sturm, Nachsehen und Befestigen der Windschauer, mit Zweigen befestigter Schirmwände zum Schutz gegen Wind und dergleichen mehr". *(Bunte.)*

Die gezogenen Kohlen werden in Stück- oder Ziehkohlen, Mittel- oder Schmiedekohlen, Kleinkohlen, Quandelkohlen und Kohlenklein geschieden; als Brände bezeichnet man unvollkommen verkohlte Stücke. Die Brenndauer eines Meilers (120—150 cbm, auch bis 300 cbm) beträgt etwa 12—20 Tage; die Kohlenausbeute ist im Mittel 18—25 % vom Gewicht und 60—70 % vom Volum des Holzes.

Vielfach hat man versucht, die Köhlerei mit der Gewinnung der Nebenprodukte zu verbinden; so strebt man bei der Grubenköhlerei die Gewinnung des Teers harzreicher Hölzer an und sucht auch bei der Meilerköhlerei den Holzessig zu gewinnen.

Litteratur: *Bunte*, Heizstoffe (*Muspratt!*) — *Stohmann*, Essigsäure (*Muspratt!*) — *Bronner*, Lehrb. d. Essigfabrikation. (*Bolley-Birnbaum*, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe.)

MINERALOELE; PARAFFINE; ERDOEL.

Historisches. Die Industrie der Mineralöle, des Paraffins und der Erdöle ist neueren Datums, ihre Entwickelung zur Grossindustrie gehört der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts an. Besonders das Petroleum ist uns heutzutage unentbehrlich geworden und mit Recht sagt *Veith* (das Erdöl und seine Verarbeitung) von ihm: „Von unscheinbaren Anfängen einer medizinischen Kuriosität hat sich das Petroleum in den letzten Jahrzehnten zu einem fast unentbehrlichen Konsumartikel der Menschheit emporgeschwungen, und von den wenigen Barrels, die im Jahre 1859 gefördert wurden, ist die Produktion heute auf viele Millionen Fass gestiegen und noch in stetigem Wachsen begriffen". Ich will versuchen in kurzen Worten nach den bei „Litteratur" anzugebenden neueren Werken die wichtigsten historischen Daten zusammenzustellen.

Doch sei nach *Höfer* bezüglich der in der Natur vorkommenden „bituminösen" Körper, um die es sich bei der geschichtlichen Betrachtung zunächst handelt, noch zur Orientierung Folgendes zitiert: „Die in der Natur vorkommenden bituminösen Körper können gasförmig, flüssig oder fest sein. Sie bestehen vorwiegend aus Kohlen- und Wasserstoff und nur hier und da tritt noch Sauerstoff in grösserer Menge in die Verbindung. Alle Bitumina gehören demselben Bildungsvorgange an; die schwereren — die später genannten Glieder der unten folgenden Reihe — sind meist teils durch partielles Verdampfen, teils durch chemische Umwanderung aus den leichteren entstanden. Die flüssigen und festen Bitumina unterscheiden sich von andern Organolithen, wie z. B. den Mineralkohlen, durch ihre Löslichkeit in Terpentinöl, Benzol, Aether etc. Das Erdöl löst ebenfalls feste

Bitumina; verdampft ersteres, so scheiden sich letztere wieder aus, ein Vorgang der auch in der Natur statt hatte.

Die bituminösen Körper können eingeteilt werden in:

I. Gase
1. Erdgas (natürliche Brenngase).

II. Flüssigkeiten:
2. Steinöl und Naphta (leichtflüssig, leichtflüchtig, wasserklar);
3. Erdöl und Petroleum (flüssig, ziemlich flüchtig, gefärbt);
4. Erdteer, Bergteer und Maltha (zähflüssig, braunschwarz).

III. Feste Körper:
5. Erdwachs (knetbar, schwarz, gelb bis braun);
6. Erdpech, (knetbar, schwarz, in sehr dünnen Lagen braun);
7. Asphalt (spröde, schwarz).

Die genannten Bitumina treten in der Natur auch in Mengung mit anderen Körpern auf; hierbei können wir unterscheiden:

Gemenge mit Mineralkohle:

a) mit Braunkohle: Dysodil, Jet;
b) mit Schwarzkohle: Cannel-, Boghead-, Plattelkohle, Torbanit.

Gemenge mit unorganischen Massen (Gesteinen):

a) Oelgesteine, z. B. Oelschiefer, Oelsandstein (mit Erdöl oder Erdteer);
b) Asphaltgesteine, z. B. Asphaltkalk, Asphaltsand (mit Asphalt, z. T. auch Erdteer).

Durch die erwähnten Lösungsmittel kann der bituminöse Anteil häufig aus den erwähnten Gemengen extrahiert und durch Verdampfen der ersteren bestimmt werden".

Kehren wir nun wieder zu unserer historischen Betrachtung zurück, so finden wir, dass das Bitumen, teils in fester, teils in flüssiger und gasiger Form in den frühesten Aufschreibungen verschiedener Kulturvölker (Juden, Griechen, Römer) erwähnt ist: Asphalt wurde zum Dichten von Schiffen, als Mörtel beim Bauen, als Mittel zum Einbalsamieren der Leichen, auch als Heilmittel benutzt; auch als Brennmaterial soll Asphalt, als Leuchtmaterial Naphta benutzt worden sein. Die Bitumenvorkommen von Babylon und im Toten Meere werden zuerst und zumeist erwähnt, aber auch andere Vorkommnisse, in Europa z. B. auf den Inseln Zante und Sizilien, auch in Albanien werden angeführt, auch brennender Gasquellen wird gedacht.

Die mittlere Geschichte der Bitumina bietet wenig Interessantes: in dieser bis in unser Jahrhundert reichenden Zeit finden wir Angaben

über Vorkommen bituminöser Stoffe in den verschiedensten Ländern: eine eigentliche Industrie dieser Stoffe wird aber wohl nirgends erwähnt. Gehen wir deshalb gleich zu unserm Jahrhundert über und sehen, wie einerseits die Industrie der Mineralöle und Paraffine, andererseits die Petroleumindustrie entstand.

Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins durch trockene Destillation bituminöser Mineralien ist auf die Untersuchungen *Reichenbach*'s zurückzuführen, der unter Anderem 1830 das (z. B. von *J. N. v. Fuchs* 1809 im Tegernseer Bergöl entdeckte und von *A. Buchner* 1819 daraus isolierte) Paraffin im Buchenholzteerkreosot auffand und die grosse technische Bedeutung seiner Entdeckung für Kerzenfabrikation u. s. w. richtig erkannte. Hieran reihte sich seine Auffindung des Eupion's (leichter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe), des Kreosots, die Darstellung des Cedriret's (= Coerulignon) und anderer Bestandteile des Schwelteeres; auch auf die technische Bedeutung des Eupions und damit der flüssigen Kohlenwasserstoffe des Schwelteeres als Leuchtmaterial wies *Reichenbach* hin. Dieser Gedanke *Reichenbach*'s wurde seiner Verwirklichung näher gebracht durch die Versuche von *Selligue* (seit 1832) zur Darstellung von Leuchtölen durch trockene Destillation bituminöser Schiefer, deren erste fabrikmässige Darstellung 1839 durch *Selligue* und *de la Haye* in Frankreich erfolgte. Bald folgten in Deutschland *Noblée* 1847 mit Destillation schottischer Wemyskohle und *Wiesmann u. Co.* mit Destillation von Blätterkohle. Während nun *A. W. Hofmann* u. A. die Steinkohlenteerbestandteile näher untersuchten, wurden „für die Entwickelung speziell der Mineralöl- und Paraffinindustrie weit wichtiger die Versuche, welche *Gessner* schon vom Jahre 1846 ab in öffentlichen Vorträgen zuerst auf Prince Edwards Island, später in Halifax auf New-Schottland über die trockene Destillation der Kohlen ausführte, denn daran reihten sich zunächst die von *Downer* in Boston ausgebeutete Entdeckung *Atwood*'s der Gewinnung von Schmierölen (coup oils) aus Kohlenteer und in weiterer Folge die später von der nordamerikanischen Kerosen-Gaslicht-Kompagnie erworbenen Patente, die ihrerseits wieder den Beginn einer in Nordamerika vor dem Aufkommen der Petroleumindustrie ziemlich hoch entwickelten Industrie der trockenen Destillation bituminöser Materialien auf Leuchtöl und andere bildete. Nachdem man mit der Breckenridge coal aus Kentucky zu minder befriedigenden Resultaten gelangt war, ging man zur Verarbeitung der aus Schottland bezogenen Bogheadkohle über, so dass im Jahre 1860 in den grösseren Hafenstädten der westlichen Vereinigten Staaten sich 38 Fabriken mit der Verschwe-

lung von Bogheadkohle auf Oele befassten; zwei Etablissements verarbeiten Albatit, ein asphaltartiges Material aus Hilsborough (Neu-Braunschweig). Die durchschnittliche Produktion an brennbaren Oelen betrug in jenem Jahre ca. 200,000 Fass (318,000 hl). Allerdings konnte sich diese Industrie in Amerika nach dem Aufkommen der Petroleumindustrie nicht mehr halten. Schon 1859 beginnt diese letztere sich bemerklich zu machen, wenn auch erst mit einer Produktion von 2000 Fass, die aber schon 1860 auf 500 000, 1861 auf über 2 000 000 Fass sich hob. Doch die Besitzer jener, auf die Verarbeitung von Bogheadkohle basierten Fabriken bemächtigten sich mit amerikanischer Beweglichkeit sofort des neuen Materials und wandelten ihre Etablissements in Petroleumraffinerien um, ein Umstand, der die Möglichkeit der seiner Zeit so plötzlich auftretenden Massenproduktion von Leuchtpetroleum in Amerika erklärt. Aus dem gleichen Grund befinden sich noch jetzt sehr viele der bedeutendsten Petroleumraffinerien gerade in den grossen Hafenstädten der atlantischen Küste, und so ist gewissermassen die amerikanische Petroleumindustrie aus der Schwelteerindustrie hervorgegangen".

Die Versuche, aus Torf durch Destillation Paraffin und Oele zu gewinnen, gehen auch weit zurück. Anfang der 40. Jahre soll *Runge* aus Torf Paraffinkerzen dargestellt haben; durch das Patent von *Rees-Reece* (1849) erlangte dieser Zweig der Mineralölindustrie allgemeinere Bedeutung. Es wurde z. B. bei Kildare in Irland Torf auf Ammoniak, Holzgeist, Mineralöle etc. verarbeitet und in den 50. Jahren hatte die jetzt wohl ganz verschwundene Torfschwelerei nicht allein in Irland, sondern auch in Oesterreich, Böhmen und Deutschland sich ausgebreitet.

Grosses Verdienst auf unserm Gebiete erwarb sich dann *Young*. „Es war *James Young* vorbehalten, sich das Verdienst, aus den bisherigen Versuchen eine Grossindustrie zu schaffen, zu erwerben. Nachdem dieser aus dem Laboratorium von *Graham* hervorgegangene Chemiker schon seit 1847 sich mit der Untersuchung und Ausbeutung des Petroleums aus der Steinkohlengrube von Alfreton in Derbyshire befasst hatte, infolge Mangels an Material jedoch nicht weiter kam, wandte er sich der trockenen Destillation der Kohlen zu, und schon Ende der 40. Jahre soll er bei Glasgow eine Fabrik errichtet haben, in welcher zuerst gewöhnliche Steinkohle, später die bei Torbane Hill sich findende Bogheadkohle auf Mineralöle, darunter insbesondere das als Hydrocarbür bezeichnete Leuchtöl, und auf Paraffin verarbeitet wurden. *Young* war bei seinen Versuchen von der bei ihm festgesetzten Idee ausgegangen, dass auch das von ihm früher verarbeitete Roh-

petroleum des Kohlenwerkes zu Alfreton ein Produkt der trockenen Destillation von Steinkohle sei, und da bekannt war, dass Steinkohle bei starkem Erhitzen vorwiegend gasige Produkte liefert, führte er seine Versuche nur unter mässigem, langsamem Erhitzen der Steinkohle durch. Sie ergaben ihm das gewünschte Resultat: vorwiegend ölige Destillationsprodukte. *Young* nahm 1850 in England, 1852 in Amerika ein Patent auf seine Methode der Verschwelung von Kohlen unter Gewinnung von Oelen und Paraffin und rasch fand dieses Verfahren Eingang in den Grossbetrieb".

Auch in Deutschland ging die Industrie jetzt rasch in die Höhe; doch „noch hatte man in dem Teile Deutschlands, welcher die für Gewinnung von Mineralölen und von Paraffin günstigsten natürlichen Bedingungen aufweist, in der preussischen Provinz Sachsen, keine Ahnung von der Bedeutung dieser Industrie für die Zukunft, und es muss deshalb *K. Müller* in Halle als entschiedenes Verdienst angerechnet werden, dass er im J. 1854 in seiner Zeitschrift „Die Natur" auf die grossen Errungenschaften jenes Industriezweiges in England, Schottland und Irland hinwies und die grosse Bedeutung derselben für die Provinz Sachsen in Rücksicht auf die dort vorhandenen grossen Braunkohlenlager hervorhob". In der Provinz Sachsen, wo übrigens schon vorher Versuche zur Verarbeitung der dortigen Braunkohle stattgefunden hatten, entwickelte sich nun besonders durch die Bemühungen von *Gruhl, Mahler, Schliephacke, Hübner, Riebeck* u. Anderen die heute dort blühende Mineralölindustrie, wie wir sie ausführlich zu besprechen haben werden. „Es ist erstaunlich, wie die sächsische Industrie es verstanden hat, hauptsächlich durch Vervollkommnung der Technik und dadurch, dass sie immer wieder neue Verwendungsweisen auch ihrer minderwertigen Produkte auffand, sich neben dem Aufkommen der gewaltigen Petroleumindustrie und auch der von Natur vielfach günstiger situierten schottischen Mineralölindustrie nicht bloss zu erhalten, sondern sogar zu immer grösserem Umfange sich zu entwickeln. Dabei war sie infolge Aufarbeitung der besseren Schwelkohlenfunde genötigt, sich allmählich mit erheblich minderwertigerem Material zu begnügen. Was sie aber an Qualität einbüsste, das wusste sie an Quantität, durch entsprechende Steigerung der Produktion, zu ersetzen, und insbesondere die in früheren Jahren sehr geringwertigen schwereren Oele bürgerten sich als Gasöle allmählich in einem Grade ein, dass man wohl sagen kann, dass wir sie nicht mehr entbehren können".

In jüngster Zeit (seit 1885) wird in Messel bei Darmstadt bituminöser Schiefer auf Mineralöle und Paraffin verarbeitet; um die

Entwickelung dieser Industrie hat sich *Spiegel* grosse Verdienste erworben.

Gehen wir nun zur Geschichte der Petroleumindustrie über! Obgleich das Erdöl längst bekannt und geologisch sehr verbreitet ist, „wurde es nur in wenigen Ländern in so reichem Masse gewonnen, dass es die Basis einer blühenden Industrie bilden konnte. Allen Ländern voran gehen in Bezug auf diese Industrie die Vereinigten Staaten von Nordamerika. Sehr bedeutend sind aber auch die in Ausbeutung begriffenen Felder von Kaukasien (Baku) und von Galizien. Desgleichen werden nicht unerhebliche Mengen Erdöl in Rumänien und auch in Deutschland (Elsass) ausgebeutet".

Wenn in Nordamerika auch schon vor Jahrhunderten Petroleum gewonnen wurde, so fällt doch der Beginn der Petroleumindustrie in die Zeit von 1850 bis 1859. In diesen Jahren (1857) wurde zuerst gereinigtes Erdöl als Lampenöl (carbon oil) von *A. C. Ferris* auf den New-Yorker Markt gebracht. „Das erste Fass Oel zu 70 Cents per Gallone wurde im Dezember 1857 an die Firma *Stout & Hand* in Brooklyn abgegeben, weshalb diese als diejenige betrachtet wird, welche das erste Fass „Leuchtöl" in den Vereinigten Staaten verkaufte. Nachdem die Oelmenge begrenzt und der Verbrauch ungeachtet der dem Oele anhaftenden Fehler beständig wuchs, steigerte sich der Preis des Oeles bis zu der Zeit, wo man Oil creek auszubeuten begonnen, auf zwei Dollars per Gallone. Dieser hohe Preis bildete gleichzeitig die bedeutendste Triebfeder, das Petroleum auch an andern Orten zu fördern. Jetzt war es auch entschieden nötig, die Qualität des Oeles zu verbessern und die Klagen, die sich auf Farbe, Geruch und unvollständige Verbrennung bezogen, ungerechtfertigt erscheinen zu lassen". Es folgten nun Raffinationsversuche und Bohrungen, und „nach den Erfolgen, die *Drake* im J. 1859 durch das Bohren seiner Quelle zu verzeichnen hatte, erweiterten sich die Bohrversuche zwischen Oil creek und Titusville; man erbohrte zwischen Union-City bis Meadville die Franklinquellen. Die Produktion stieg rapider als der Verbrauch und so sank der Preis des Erdöles — machte aber bald darauf einer Steigerung Platz, als einige Quellen zu versiegen begannen und man sogar, um den täglich steigenden Bedarf zu decken, zu weiteren Bohrungen schreiten musste. Während dieser fieberhaften Thätigkeit in Pennsylvanien bohrte man auch in Ohio und Westvirginia, doch musste man während des Krieges im J. 1864 die Arbeit einstellen, um sie jedoch nach Beendigung desselben, ebenso wie bei Cow-run mit dem besten Erfolge wieder aufzunehmen".

„Von 1870 bis 1880 verlor die Strecke zwischen Titusville und Oil creek immer mehr an Wichtigkeit, da deren Ertrag bedeutend nachgelassen hatte. An deren Stelle traten jedoch andere Oelbrunnen, die man nach einer von *C. D. Angell* aufgestellten Beltttheorie auffand. Man hatte am untern Teile des Alleghanyflusses verschiedene Quellen erbohrt, von denen nur eine im „Parkers landing“ die allgemeine Aufmerksamkeit erregte. Von dieser Quelle ausgehend, bestimmte *C. D. Angell* auf Grund vergleichender Studien der ertr										ägnisreichsten Quellen in der oberen Region die Linien (Oellinien), wo sich solche in der untern Region befinden würden. Und in der That wurden seine Annahmen bestätigt, da alle Bohrungen, die in der von ihm angegebenen Richtung von SW nach NO vorgenommen wurden, die besten Resultate lieferten“.

Nordamerika besitzt auch in Canada Oelquellen, die jetzt, nachdem die schwefelhaltigen Oele besser gereinigt werden, den grössten Teil des Bedarfs der britischen Provinzen decken.

Das bedeutenste Oelgebiet nach Nordamerika ist das von Baku am kaspischen Meere. Die Ausbeutung und Benutzung der kaukasischen Naphta und der Gase scheint uralt zu sein, doch gehört auch die dortige Petroleumindustrie der allerneuesten Zeit an. Von 1820—1872 wurden die Quellen von der russischen Regierung oder von Pächtern ausgebeutet; im Jahre 1872 wurden die Gruben veräussert und von da an entwickelte sich, besonders durch die Bemühungen der Gebrüder *Nobel*, eine Industrie, deren Bedeutung der amerikanischen in keiner Weise nachsteht. (Ueber die sonstigen Erdölvorkommnisse grösserer Bedeutung soll bei „Petroleum“ berichtet werden.)

Mineralöle; Paraffin.

Allgemeines. Unter den von der Industrie der Mineralöle und Paraffine verarbeiteten Rohstoffen ist zunächst die Schwelkohle zu erwähnen, die als bitumenreiche Varietät der erdigen Braunkohle (pag. 18) neben der zum Heizen dienenden „Feuerkohle“ besonders in der Provinz Sachsen bei Weissenfels, Zeitz etc. sich findet und die Grundlage der sächsischen Schwelindustrie bildet. Sie ist eine mehr oder weniger plastische, zuweilen auch schmierige und sich fettig anfühlende Masse, die nach dem Trocknen ins Gelbe bis Weisse übergeht, während die ihr ähnliche Feuerkohle dann schwarz oder braun aussieht. Spez. G. 1,0—0,9; ganz reine

Schwelkohle (P y r o p i s s i t) hat noch niedrigeres sp. Gewicht. Die Bestandteile des Pyropissits (Kohlenwasserstoffe? Humussäure? Harzsäure?) sind nicht genügend untersucht; die Zusammensetzung ist

	Schwartz	*E. Riebeck*
Hygroskopisches Wasser	20,86	4, 4
Organische Substanz	68,26	83,97
Asche	10,88	11,63

auf wasserfreie Substanz berechnet:

	Schwartz	*E. Riebeck*
Organische Substanz	86,2.	87,8
Asche	13,6	12,1

Die Elementaranalyse ergab:

	Grotowsky	*Teuchert*	*E. Riebeck*	*Karsten*	*Brückner*	*Schwartz*
C	66,24	61,72	63,60	68,92	79,24	74,19
H	10,55	9,54	10,76	10,30	13,13	11,46
N	0,01	1,14	—	—	—	—
O	13,34	8,87	13,54	20,78	7,31	14,35
Asche	9,86	18,73	12,10	—	—	—

Wird reiner Pyropissit der Destillation unterworfen, so liefert er:

	Grotowsky	*Teuchert*	*E. Riebeck*
Teer	66,09 %	64,47 %	64,2 %
Wasser	—	12,00 „	7,7 „
Koks	26,12 „	11,46 „	16,4 „
Gas u. Verlust	7,79 „	12,07 „	11,8 „

während (nach *Scheithauer*, Fabrik. d. Mineralöle, dem diese Zahlen entnommen sind) eine jetzt noch gut genannte Schweelkohle etwa

Teer	10 %
Wasser	52 „
Koks	32 „
Gas u. Verlust	6 „

liefert.

Für die s c h o t t i s c h e und die M e s s e l e r S c h w e l e r e i werden b i t u m i n ö s e S c h i e f e r verwendet. B o g h e a d k o h l e, die früher in Schottland geschwelt wurde, wird jetzt als Gaskohle aufgebraucht; der dortigen Mineralölindustrie dient seit 1872 A l a u n s c h i e f e r (shale) als Rohmaterial. Die Zusammensetzung ist im Durchschnitt:

C	25,27 %	N	1,14 %
H	3,67 „	S	0,49 „
O	5,65 „	Asche	63,74 „

(Der Gesamtschwefelgehalt beträgt 1,80 %).

Der Schieferthon von Broxburn enthält:

C	20 %	S	1,14 %
H	3 „	Wasser	8, 0 „
N	0,7 „	Asche	66, 8 „

er liefert bei der Destillation:

Teer	12 %
Wasser	8 „
Koks	9 „
Gas	4 „
Asche	67 „

Der Messeler Schiefer enthält im Durchschnitt:

40—45 %	Wasser
6—10 „	Teer (als Rohöl bezeichnet)
40—50 „	Rückstand

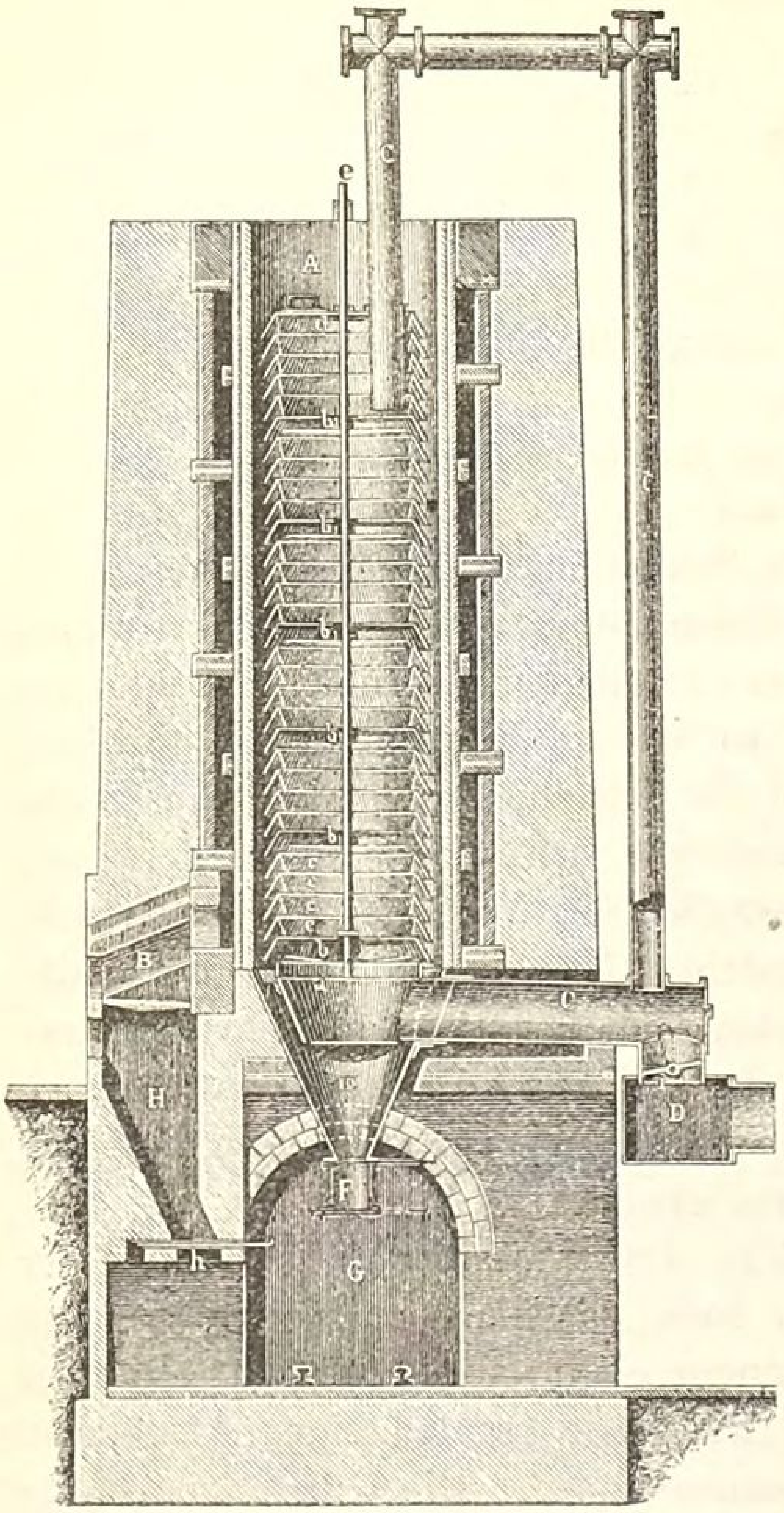
Auch Torf (pag. 17) ist als Schweelmaterial zu erwähnen.

Schwelerei. Will man aus diesen Rohmaterialien durch trockne Destillation oder Schwelerei möglichst gute Ausbeute an Oelen und Paraffin erhalten, so ist die Destillation bei niedriger Temperatur auszuführen und sind die entstehenden Produkte rasch aus dem Destillationsraum zu entfernen, wie sich wohl ohne Weiteres aus dem in den früheren Kapiteln bezüglich des Verlaufes solcher Destillationen Gesagten von selbst versteht. Man destilliert in horizontal liegenden, auch rotierenden Retorten und in stehenden Schwelapparaten. Näher besprochen sei hier nur der stehende Schwelofen der sächsisch-thüringischen Industrie, der kontinuierlichen Betrieb bei günstiger Ausbeute ermöglicht.

Einen dieser Oefen zeigt Fig. 190 (*Scheithauer*, Fabrikat. der Mineralöle). Sie sind 3,75—6 m hoch haben einen Durchmesser von 0,94—1,90 m; sie tragen im Innern ein System von senkrecht über einander liegenden abgeschrägten Ringen in regelmässigen Abständen, die jalousieartige Anordnung erkennen lassen. Die Grösse der Ringfläche ist je nach der Dimension des Cylinders 10,5—23,5 cm. Die Ringe, Glocken, sind z. T. an einer durch den Cylinder gehenden Mittelaxe e mit Stegen befestigt (b_1) oder liegen so aufeinander, dass die obere sich mit Knaggen auf den Rand der folgenden stützt (c). Es bildet sich so innerhalb des Cylinders ein kleinerer cylindrischer Raum, der durch die zwischen zwei Glocken entstehenden Oeffnungen mit dem ihn umgebenden Raume, dem Schwelraume, in Verbindung steht. Der Durchmesser der Glocken wird so gewählt, dass der Schwelraum, je nach der Weite der Cylinder, 5—11,5 cm weit bleibt. In seinem untern Ende verläuft der Cylinder konisch und an diesen Konus E

schliesst sich ein cylindrischer Kasten F an, der 1—2 hl fasst und nach oben durch einen Schieber vom Konus abgeschlossen, nach unten durch einen zweiten Schieber entleert werden kann. Der innere cylindrische Raum des Ofens wird oben mit einem Glockenhut zugedeckt, durch den ein Gasableitungsrohr C führt, falls dieses nicht in dem Cylinder selbst nach unten geleitet ist. Ein zweites Rohr C ist in dem untern Teile des Cylinders, im Konus selbst oder darüber angebracht und vereinigt sich dann ausserhalb des Ofens mit dem ersten.

Fig. 190.



Die Kohle wird auf den Glockenhut geschüttet, der etwa 50 cm unterhalb der Cylinderöffnung A liegt und gleitet zwischen dem Cylinder und den Glocken hinunter. Der Ofen wird von der Feuerung aus durch schlangenförmig um ihn herumführende oder durch steigende und fallende Feuerzüge erhitzt. In dem oberen Teile findet im Wesentlichen nur eine Entwässerung der Kohle statt; je weiter die Kohle in die heisseren unteren Teile fällt, desto mehr wird sie geschwelt, bis sie vollkommen vom Bitumen befreit, in dem Konus anlangt.

Von da wird die ausgeschwelte Kohle als Koks (Grude) durch den Schieber nach dem Kasten abgelassen und nach einiger Zeit durch den zweiten Schieber aus dem Ofen entfernt. In der Weise, wie Grude abgezogen wird, sinkt frische Kohle in den Schwelraum nach. Die Teer- und Wasserdämpfe aus der Kohle ziehen in den innern Cylinder und werden von hier durch die zwei Abzugsrohre C nach der Vorlage D und der Kondensation geleitet. Bei der Vorlage ist ein Flügel-

exhaustor oder ein *Körting*'scher Luftsauger angebracht, die das regelmässige und schnellere Entweichen der Dämpfe aus dem Cylinder veranlassen.

In der schottischen Mineralölindustrie sind zur Schieferdestillation stehende Retorten in Anwendung; ähnliche Oefen benützt auch Messel.

Schwelprodukte. Erhalten werden bei der Schwelerei Teer, Gas, Schwelwasser und Koks.

„Der Teer, wie er in den Schwelereien der sächsisch-thüringischen Mineralindustrie erzeugt wird, besteht in der Regel ausser aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe noch aus unzersetztem Bitumen, das bei der darauf folgenden Destillation in Kohlenwasserstoff verwandelt wird. Ausserdem sind geringe Mengen aromatischer, saurer und basischer (stickstoffhaltiger) Körper im Teer enthalten. Sauerstoffhaltige noch nicht näher charakterisierte Produkte (Alkohole und Ester), Aldehyde und organische Schwefelverbindungen sind gleichfalls nachgewiesen worden. — Das spezif. Gew. des Braunkohlenteers, bei 35 ° R. bestimmt, schwankt nach dem Ausgangsmaterial zwischen 0,820—0,950 und sein Erstarrungspunkt liegt zwischen 15 und 30 ° C. Er hat eine gelblich-braune oder schwarze Farbe und ist bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Konsistenz. Im geschmolzenen Zustand besitzt er dunkelgrüne Fluorescenz und sein Geruch ist eigenartig kräftig, zuweilen nach Schwefelwasserstoff. Seine Bestandteile sieden zwischen 80 bis 400 ° C., die Hauptmenge geht bei der Destillation zwischen 250 und 350 ° C. über." (Im Braunkohlenteere sind enthalten oder werden bei der Verarbeitung erhalten: Paraffine von C^7H^{16} bis $C^{27}H^{56}$, dann flüssige und feste Glieder der Aethylen- und Acetylenreihe, aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol C^6H^6 bis Mesitylen C^9H^{12}, Naphtalin $C^{10}H^8$, Chrysen $C^{18}H^{12}$, Picen $C^{22}H^{14}$); ferner sauerstoffhaltige Körper: Phenol C^6H^6O und Homologe, Guajacol $C^7H^8O^2$, Kreosol $C^8H^{10}O^2$, Aldehyde und Ketone; von stickstoffhaltigen Körpern: Ammoniak und Amine, Pyridin C^5H^5N und Homologe, Chinolin C^9H^7N; schliesslich schwefelhaltige Körper: Schwefelwasserstoff. Schwefelkohlenstoff, Thiophen C^4H^4S, Mercaptane und andere geschwefelte Kohlenwasserstoffe.)

Der Teer der schottischen Industrie besitzt je nach der Konstruktion der Retorten 0,880—0,900 oder 0,850—0,875 spez. G. Er erstarrt zwischen 10—20 ° C., die Farbe ist heller als die des Braunkohlenteers. Er siedet zwischen 70—400 °; der Stickstoffgehalt ist

höher. Der Meeseler Teer hat grünlich-braune Farbe und 0,855 bis 0,860 spez. Gew. bei 35 ° R. Es sieden davon von 150—200 ° C. etwa 5 %, von 200—250 ° 20 %, von 250—300 ° 20 %, der Rest über 300 °. Torfteer ist in Zusammensetzung und Aussehen sehr wechselnd; spez. G. 0,85—0,99.

Wie der Teer aufgearbeitet wird, ist unten weiter zu besprechen. Das Schwelgas wird meist zur Beheizung der Schwelöfen benutzt, auch (in Schottland) zu Beleuchtungszwecken verwendet. Das Schwelwasser ist in der sächsisch-thüringischen Industrie ohne Bedeutung, da es nur geringe Ammoniakmengen enthält; die schottische Industrie stellt daraus Ammonsulfat her. Dass die sächsischen Grude-Koks zu Heizzwecken Verwendung finden, ist bereits erwähnt; bei den Schwelrückständen der Schiefer, die, wenn genügend kohlenhaltig zum Heizen der Apparate verwendet werden können, strebt man Benutzung zur Herstellung von künstlichen Steinen an.

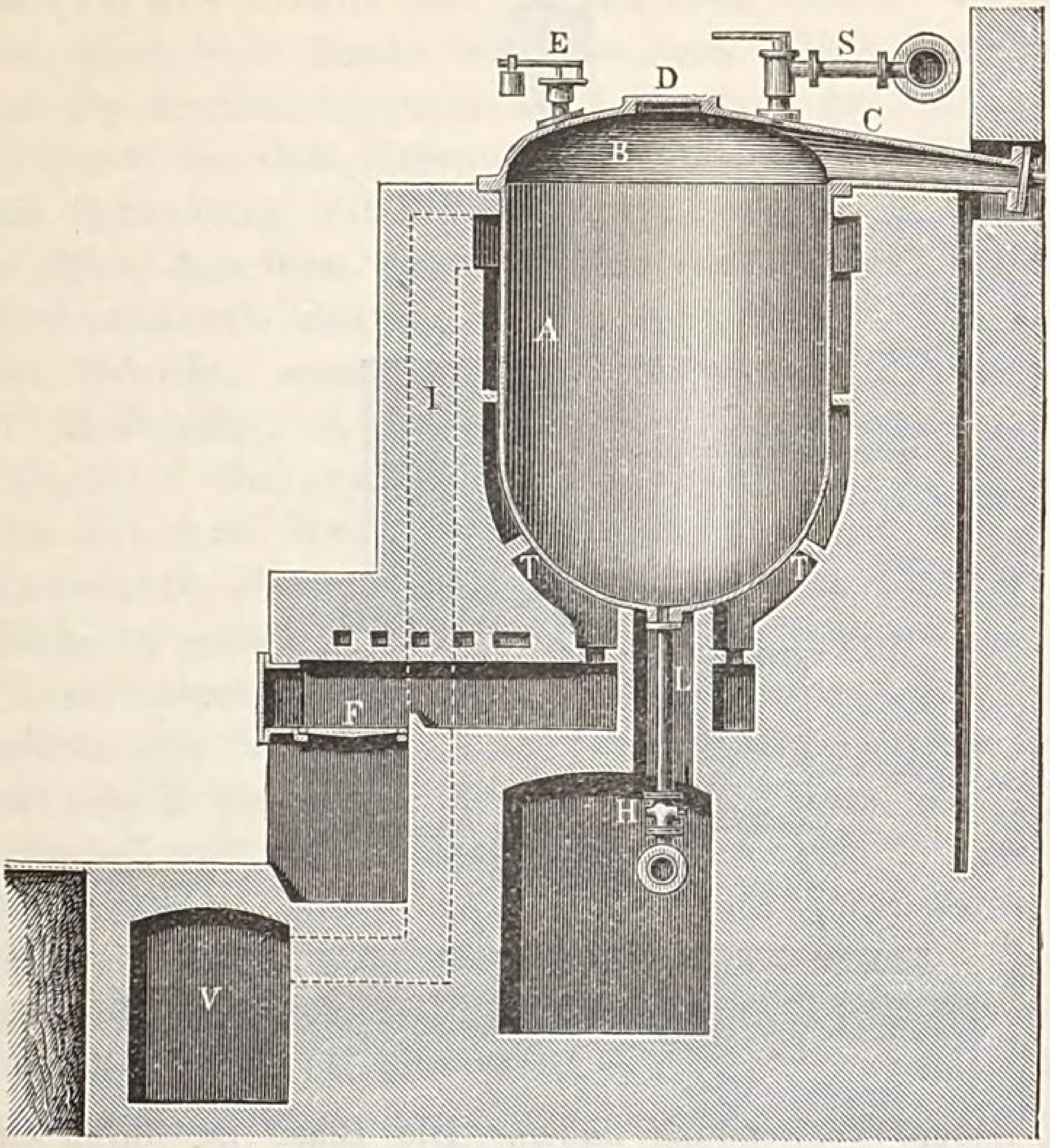
Destillation und Verarbeitung des Teeres. Die weitere Verarbeitung des Teeres zerfällt in die Destillation, die Behandlung der Destillate mit Chemikalien und die Paraffinfabrikation. Sie soll wenigstens für die sächsisch-thüringische Industrie näher besprochen werden.

Die Destillation erfolgt aus gusseisernen Blasen (Fig. 191), *Scheithauer*); sie werden in der Regel bis zu ²/₃ ihres Fassungsraumes gefüllt und enthalten 2—3 cbm Teer. An dem Flantsche der Blase A wird der gusseiserne Deckel B angeschraubt und gedichtet; er besitzt seitlich einen sich allmählich verjüngenden, etwa 50 cm langen Abzug für die Teerdämpfe, Rüssel, C, mit ovalem Durchschnitt. In der Mitte des Deckels befindet sich ein Mannloch D, dessen Durchmesser 100 cm beträgt, das während der Destillation mit einem Deckel, durch Lehm gedichtet, mit Bügel- und Keilverschluss geschlossen ist und durch das das Reinigen der Blase vorgenommen wird. Ausserdem ist auf dem Blasendeckel ein Sicherheitsventil E angebracht, das bei einem Ueberdruck von ¹/₂ Atm. sich öffnet und den Dämpfen den Austritt gewährt. Die hier gezeichnete, bei der Destillation im luftverdünnten Raume benutzte Blase besitzt ferner am Boden eine Oeffnung von 80 mm lichter Weite mit äusserem Flantsch, an dem ein Rohr L angeschraubt ist, das unter der Feuerung durch einen Hahn H abgeschlossen ist. Die Blase wird in einiger Entfernung von der Feuerung (Schlitzfeuerung) durch 17—18 Riegelsteine T gestützt, die in die Wand eingemauert sind.

Der Rüssel C der Blase ist mit einer ungefähr 25 cm langen,

aus Gasrohren gebogenen Kühlschlange K (Fig. 192) verbunden, die einem cylindrischen Kühlgefäss eingesetzt ist. Die Kühlung geschieht

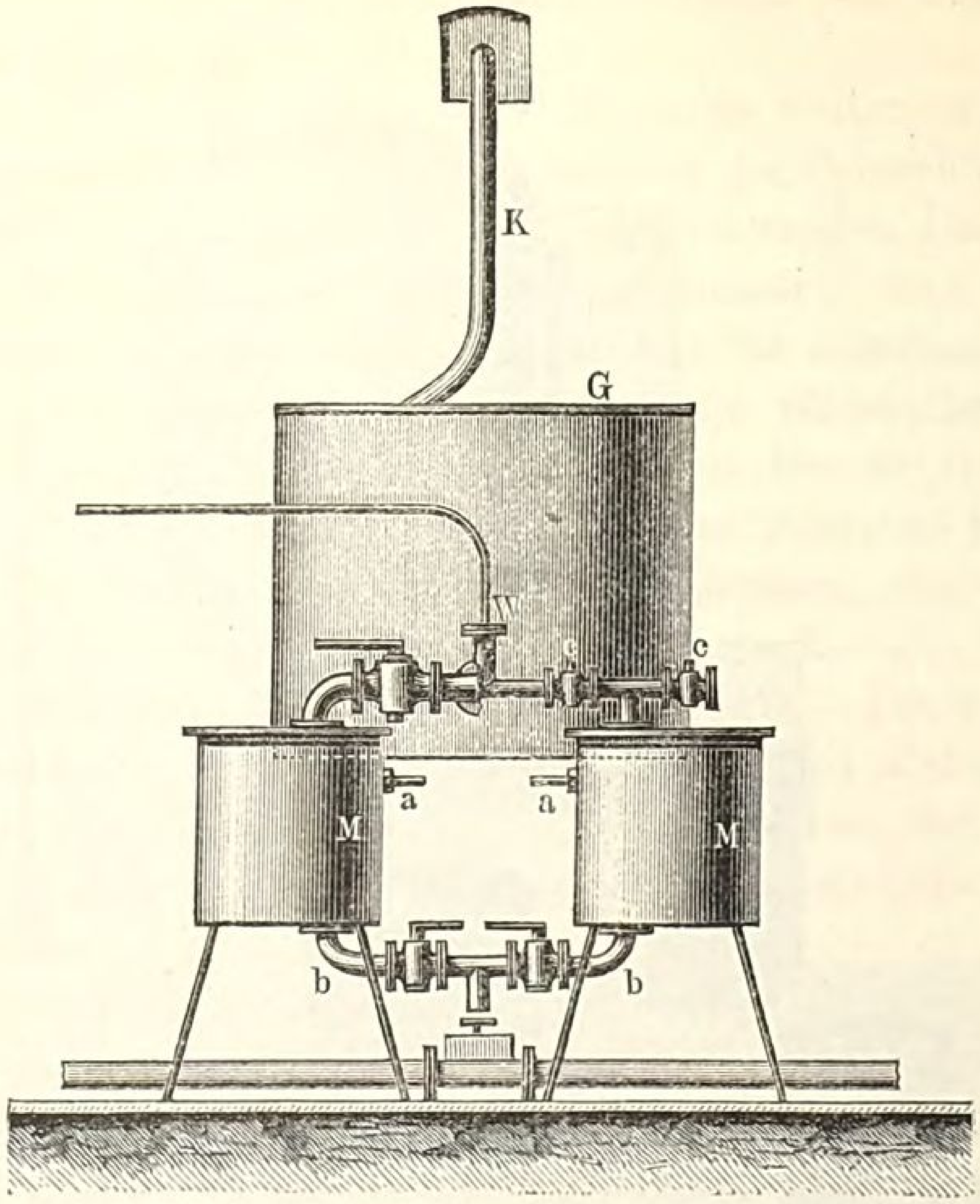
Fig. 191.



mit Wasser, das unten zu und oben abläuft und beträgt die Kühlfläche für eine Blase 8—9 qm. Die Kühlschlange mündet in ein Dreiwegestück W, dessen zwei seitliche Wege mit je einer cylindrischen Vorlage M von 150 l Inhalt verbunden sind. Die Vorlage hat oben ein Schauglas a, aus dessen Füllung man die der Vorlage selbst erkennen kann. Am Boden der Vorlage ist noch ein Ablaufrohr b mit Hahn angebracht, durch das das Destillat abfliesst. Es wird nun an den Vorlagen durch einen *Körting*'schen Luftsauger oder eine Luftpumpe gesogen und so darin und in der Blase ein Vacuum erzeugt; dem zu Folge hat die Vorlage Hähne cc, um die Verbindung mit dem Luftsauger und der äusseren Luft herzustellen und um beim Entleeren der Vorlage Luft eintreten zu lassen. Die Vorlagen sind abwechselnd in Thätigkeit; wird in die eine destilliert, so läuft das Destillat aus der andern ab und die mit dem Luftsauger abgesogenen Gase ziehen durch

die Kühlschlange des für den Luftsauger aufgestellten Kühlers, werden hier von den Wasserdämpfen befreit und entweichen in die Luft, wenn

Fig. 192.



sie keine andere Verwendung finden. Die Blase ist durch ein enges Rohr mit einem Quecksilbervacuummeter verbunden, das passend an dem Kühlgefäss befestigt ist. In dem Blasendeckel mündet eine Füllleitung S, die durch einen Hahn abgeschlossen ist.

Durch diese Destillation wird der Teer in leichtes Rohöl und und Paraffinmasse zerlegt; der letzte Teil der Paraffinmasse wird als Rotes oder rote Produkte gesondert gehalten. In der Blase bleiben Koks zurück. Man erhält neben etwas Wasser etwa

30 % leichtes Rohöl
64 „ Paraffinmasse
2 „ rote Produkte
2 „ Koks
2 „ Gas.

Das leichte Rohöl hat dunkelbraune Farbe, riecht stark nach Schwefelwasserstoff, siedet zwischen 100—350 ° C. Sp. Gew. 0,850 bis 0,860. Die Paraffinmasse hat ein spez. Gew. von 0,860—0,870

und enthält 15—20 % Hartparaffin. Sie wird, falls der Teer roh destilliert wurde, chemisch behandelt, zuweilen auch nochmals destilliert. Dann gelangt sie nach dem Kühlraum zur Krystallisation.

Das leichte Rohöl wird in ähnlichen Blasen, wie der Teer, destilliert, meist unter Zusatz von Aetznatron. „Bemerkenswert ist das Auftreten des Ammoniakgeruchs bei Anwendung des Natronzuschlages zur Destillation der Oele, denen ihr Gehalt an Stickstoffbasen vorher durch die Behandlung mit Schwefelsäure entzogen ist, was zu dem Schlusse führt, dass diese nicht die alleinigen stickstoffhaltigen Braunkohlenteerbestandteile sind“. Getrennt wird beim Fraktionieren nach dem spez. Gewicht; man gewinnt 1. leichtes Braunkohlenteeröl (Rohbenzin); 2. leichtes Rohphotogen; 3. helles Paraffinöl; 4. Solarparaffinmasse; 5. Koks.

„Das leichte Braunkohlenteeröl besitzt ein spez. Gew. von 0,790—0,810, entflammt bei 25—35 ° und siedet von 100—200 ° C. Seine Farbe ist schwach gelblich, und es kommt wie die übrigen Produkte zur chemischen Behandlung. Dann wird es durch Destillation mit direktem oder indirektem Dampf (der letztere strömt am Boden der Blase ein) in mehrere Fraktionen zerlegt. Diese, gewöhnlich drei, sind wasserhell und haben folgende spez. Gewichte: 1. 0,760—0,790; 2. 0,790—0,810; 3. 0,810—0,820 und werden zur Paraffinreinigung verwandt.

Das leichte Rohphotogen, das ein spez. Gewicht von 0,835 bis 0,840 besitzt und bei 30—40 ° C. entflammt, zeigt folgende Siedeanalyse: Anfang 150 ° C., bis 200 ° gehen 35 %, bis 250 ° 80% und bis 300 ° 100 % über. Seine hellgelbe Farbe dunkelt bald nach, wird aber durch eine chemische Behandlung befestigt. Die dem Mischprozesse (der chemischen Reinigung) folgende Destillation geschieht in denselben Blasen und mit demselben Zuschlage wie die des leichteren Rohöls.

Die hellen beinahe paraffinfreien Paraffinöle haben ein spez. Gewicht von 0,865—0,880, ihre Farbe ist gelb bis rot und sie sieden von 220—320 ° C. Sie gehen entweder je nach den Anforderungen des Marktes direkt in den Handel oder werden noch einer Behandlung mit Chemikalien oder einer nochmaligen Destillation unterworfen. Im letztern Falle werden sie jedoch nicht besonders destilliert, sondern die Grenzen des Rohphotogens bei der Destillation des Rohöls werden entsprechend ausgedehnt.

Die Solarparaffinmasse, die ein spezif. Gewicht von etwa 0,860—0,870 besitzt, kommt nach dem Kühlraum zur Krystallisation“.

„Das leichte Rohphotogen trennt man bei der gewöhnlichen

Destillation in 1. leichtes Braunkohlenteeröl (Benzin); 2. Solaröl, das 50—60 % des leichten Rohphotogens ausmacht, und 3. helles Paraffinöl. Das Benzin ist farblos und hat ein spez. Gew. von 0,790—0,805. Seine Ausbeute hängt natürlich davon ab, wie viel bereits dem leichten Rohöl Rohbenzin entzogen wurde, und es wird diesem analog behandelt. Das Solaröl, dessen spezifisches Gewicht 0,825—0,830 beträgt und dessen Entflammungspunkt bei 40 bis 50 ° C. liegt, ist ebenfalls farblos und gelangt entweder direkt zum Verkauf oder wird noch einer Behandlung unterworfen. Es siedet von 150—270 ° C. Die hellen Paraffinöle erfahren gleiche Behandlung wie die des leichten Rohöls."

Aus den Paraffinmassen wird durch Krystallisation bei niederer Temperatur das Paraffin gewonnen, wie gezeigt werden soll; das von dem Paraffin getrennte „schwere Rohöl" ergiebt bei Destillation Rohphotogen II, Solaröl I und Sekundaparaffinmasse. „Man lässt in der Blase einen Inhalt, der 3—4 % der Rohölcharge beträgt und ein äusserlich etwa dem Steinkohlenteer gleiches Produkt „Goudron", darstellt und als solches in den Handel kommt. Man kann je nach Bedarf natürlich den Inhalt der Blase soweit einengen, dass dieser nach dem Erkalten erstarrt und dann als „Asphalt" Handelsartikel wird.

Das Rohphotogen II, dessen spez. Gewicht etwa 0,860 beträgt, wird entweder mit dem zur Destillation fertigen leichten Rohöl vereinigt oder für sich destilliert; es liefert die höher siedenden Produkte des leichten Rohöls. Das Solaröl I mit einem spez. Gew. von 0,875 bis 0,885 wird durch die Destillation zerlegt in helles Paraffinöl und in paraffinhaltige Oele. Es empfiehlt sich, die letzteren in zwei Fraktionen je nach ihrem Paraffingehalt zu trennen und diese gesondert von dem Paraffin zu befreien." Auch alle bei der Paraffinfabrikation (Aufarbeitung der Solar- und Sekundaparaffinmasse etc.) abfallenden Oele werden wieder der Destillation unterworfen.

Das Paraffin selbst wird, wie erwähnt, aus den Paraffinmassen durch Krystallisation gewonnen. Sowohl die bei der Teerdestillation direkt gewonnenen „Hartparaffinmassen", als die später erhaltenen „Weichparaffinmassen" (s. o.) müssen (ev. unter Kühlung) langsam erstarren, um gute Krystallbildung zu erzielen. Die erhaltenen Krystalle, die „Schuppen", werden durch Filterpressen vom flüssig bleibenden Oele (s. o.) getrennt, durch direkten Dampf umgeschmolzen, mit 10—20 % Benzin (leichtem Braunkohlenteeröl, s. o.) gemischt und auf Wasser gegossen.

Das Paraffin erstarrt in dieser gesättigten Lösung zu einer gleichmässigen Masse. Der 15—20 mm starke Kuchen wird in Stücke geschnitten und durch Pressen vom flüssigen Teile getrennt. Das gereinigte Paraffin wird durch Abblasen mit direktem Dampf vom anhaftenden Benzin befreit und mittelst Tierkohle oder meist mittelst Schwärze (vgl. pag. 601) entfärbt.

Sowohl der Teer, als die Produkte werden in geeigneten Mischgefässen zur Reinigung mit Chemikalien behandelt. Benutzt werden Schwefelsäure (in der Regel von 66° B) und Natronlauge und zwar mischt man meist zuerst mit der Schwefelsäure und dann mit der Natronlauge. Schwefelsäure löst basische Körper (bes. Pyridinbasen), auch Olefine und beim Teer auch Bitumen. Gleichzeitig findet wohl Polymerisation der Kohlenwasserstoffe und Oxydation statt. Die Natronlauge entzieht die sauren, phenolartigen Stoffe und solche, die in Kreosotnatron löslich sind, aber durch Wasser wieder geschieden werden; es ist deshalb konzentrierte Lauge anzuwenden.

Aus der bei der Reinigung des leichten Rohöls erhaltenen schwefelsauren Lösung lässt man, um die Pyridinbasen zu gewinnen, zunächst Oel und Säureharze sich absetzen, schöpft ab, bez. giesst davon ab und filtriert über Grudekoks. Die so gereinigte Lösung enthält dann 20—30 % Rohpyridinbasen. Die Lösung wird durch Alkali zersetzt, die ausgeschiedenen Basen durch Stehenlassen möglichst entwässert und destilliert. Das Destillat wird durch konz. Natronlauge entwässert und eventuell fraktioniert. — Aus den Kreosotnatronlaugen kann das Kreosot durch Säuren (Abfallschwefelsäure, Kohlensäure und kohlensäurehaltige Gase) gefällt, auch durch Destillation gereinigt werden.

Produkte; Statistisches. Betrachten wir zum Schluss die Eigenschaften und Verwendung der Produkte!

Das leichte Braunkohlenteeröl, Benzin, spez. Gew. 0,780—0,810, Entflammungspunkt 25—30°, ist wasserhell mit bläulicher Fluorescenz; wird meist in den Fabriken zur Paraffinreinigung verwendet, zuweilen auch als „Photogen", Leuchtöl für Photogen- und Camphinlampen. — Das Solaröl, auch „Deutsches Petroleum" genannt (Eigenschaften s. o.) besteht zum grössten Teile aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, enthält jedoch auch 5—15 % in Schwefelsäure von 66° B lösliche Körper und bis 2 % Naphtalin und Schwefel in Spuren bis zu 1 %; erstarrt noch nicht bei —15°; findet als Leuchtöl (in gut ziehenden Lampen) Verwendung; wird auch zu

Motorenbetrieb und zur Russfabrikation benutzt. — Die hellen Paraffinöle kommen als Putzöl, Gelböl und Rotöl in den Handel; die Oele mit niedrigem sp. Gew. finden als Putz- und Extraktionsöle Verwendung; alle finden als Gasöle oder zur Herstellung von Wagenfetten etc. Anwendung. — Als Gasöl, dunkles Paraffinöl findet besonders ein Paraffinöl von 0,880—0,890 sp. Gew. Verwendung zur Herstellung von Oelgas, eignet sich auch als Heizmaterial. Auch sonstige Oele, schweres Paraffinöl etc. finden ähnliche Verwendung. — Das Kreosotöl zu 40—80 % in Natronlauge löslich, paraffinhaltig, wird zur Herstellung von Russ benutzt, dient zum Imprägnieren von Holz und wird in Forsunken (vgl. pag. 48) verbrannt. Kreosotnatron und Kreosot finden als Imprägnations- und Desinfektionsmittel Anwendung. Der „Asphalt" wird dem natürlichen Asphalt zugesetzt, dient auch zur Herstellung von Lacken; der „Goudron" findet Verwendung als Zusatz für Asphaltpflaster und Holzcement (zu Isolierzwecken).

Die Pyridinbasen wurden früher zur Denaturierung von Spiritus (vgl. pag. 806) verwendet, entsprechen aber den verschärften Bestimmungen wegen ihres geringen Pyridingehaltes (die Reihe der Basen beginnt mit den beiden Picolinen) nicht, haben deshalb dieses Absatzgebiet verloren.

Die Paraffine, die festen aus dem Braunkohlenteer gewonnenen Kohlenwasserstoffe, sind fest, krystallinisch, durchscheinend mit bläulichem Ton; sie fühlen sich nicht fettig, sondern schlüpfrig trocken an; in härteren Sorten sind sie klingend und glänzend, in weicheren klanglos und stumpf. Der Schmelzpunkt schwankt von 27—62 ^{0} C., die Sorten unter 50^0 Schmelzpunkt sind „Weichparaffine", die andern „Hartparaffin". Der Preis steigt mit dem Schmelzpunkt. Sie finden zur Kerzenfabrikation Verwendung (vgl. pag. 74), dann als Appreturmittel, zum Imprägnieren von Zündhölzern etc.

Dies die Produkte der sächsisch-thüringischen Industrie! Die schottische Industrie liefert ausser Paraffin Leuchtöle, Mittelöle und Schmieröle, ferner „Leuchtturmöl" und „Marineöl", dann Gasöle (Paraffinöle). Von den Produkten der Messeler Industrie kommt hauptsächlich Gasöl in Betracht, dann Putzöl, Schmieröl, Spindelöl; das Paraffin scheint als Halbfabrikat abgegeben zu werden.

Statistische Angaben liegen besonders über die sächsisch-thüringische Industrie vor; über die anderen Industrien führt *Scheithauer* Schätzungen an. Den Angaben desselben, die be-

sonders auch in Bezug auf Entwicklung der Industrie von höchstem Interesse sind, entnehme ich:

	1883	1893
Gesamte Kohlenförderung	38 757 057 hl	58 479 925 [1]) hl
Teerproduktion	407 583 hkg	605 000 hkg
Verkauf von Grudekoks	129 790 t	266 670 t
	1884	1893
Teeraufbereitung	568 814 hkg	630 861 hkg
Paraffinproduktion	77 877 hkg	81 265 hkg
Kerzenproduktion	58 641 hkg	76 610 hkg
	1886	
Produktion von Syndikatsölen [2])	246 238 hkg	292 399 hkg

1) = 4 385 994 t. 2) Als solche gelten alle Oele mit einem höheren spez. Gew. als 0,850 und seit 1893 wird auch das Solaröl durch das Syndikat verkauft. — Im Betrieb sind 16 Fabriken.

Die schottische Industrie verarbeitet jährlich 2 200 000 bis 2 350 000 hkg Schieferteer (crude oil) in 70 Fabriken, die Fabrik Messel 20 000—30 000 hkg (im J. 1890 16 000 hkg). Die Paraffinfabrikation der schottischen Industrie beträgt jährlich 200 000 bis 230 000 hkg.

Erdöl.

Allgemeines. Die Geschichte der Erdölindustrie ist bereits geschildert, hier noch einige Angaben über Vorkommen und Produktion. Es kommen für die Weltproduktion in Betracht: Vereinigte Staaten von Nordamerika, Canada, Russland, Oesterreich-Ungarn, Rumänien, Deutsches Reich. In den Vereinigten Staaten beteiligten sich (nach *Witt*) an der Produktion 1889

Pennsylvanien und New-York mit	21 487 435
Ohio	12 471 466
West-Virginien	544 113
Colorado	316 476
Californien	303 220
Indiana	33 375
Kentucky	5 400
Illinois	1 460
Kansas	500
Texas	48
Missouri	20

Es betrug also die Gesamtproduktion: 35 163 513 Barrels.

(1 Barrel = 42 Gallonen = 159 Liter.) Im Jahre 1859 betrug die Produktion 2000 Barrels, 1869 4 215 000, 1879 19 970 631.

In der Grösse der Produktion folgt dann Russland, bei dem besonders die Halbinsel Apscheron (Umgebung von Baku) in Betracht kommt. Diese producierte 1832 17 804 Barrels, 1846 25 596; 1866 82 116, 1876 783 913, 1886 14 599 008. Ausserdem produzierten 1886: Gouvernement Tiflis 4930 Barrels, Gouv. Jelisawetpol 10, Terskaia-Gebiet 10 798, Daghestangebiet 452, Kubangebiet 129 827 Barrels. Sehr gefördert wurde für Baku Absatz und Produktion durch ingeniöse Benutzung der zu Fluss und See sich bietenden Transportgelegenheiten (Cisternendampfer etc.); auch eine Petroleumleitung nach dem Schwarzen Meere ist im Bau.

Nordamerika und Russland beherrschen den Weltmarkt bereits jetzt; dass ein Weltmonopol durch Vereinigung von *Rockefeller's* Standard Oil Company und der von *Rothschild* abhängigen russischen Compagnien droht, ist bekannt.

Neben diesen Centren kommen die übrigen relativ wenig in Betracht. Oesterreich-Ungarn hat seine Lager in Galizien, Rumänien's Quellen liegen meist am Südostfusse der Karpathen. Deutschland hat drei Gebiete: eines in der Richtung Hannover-Braunschweig, das zweite im Elsass, das dritte am Tegernsee; am bedeutendsten ist das Elsässer Vorkommen. Lager finden sich noch in Italien, Aegypten, Birmah, Japan.

Die Weltproduktion wird geschätzt

	1878	1889	
Vereinigte Staaten	15 400 000	36 163 513	Barrels
Canada	312 000	250 000	„
Russland	2 304 000	21 050 000	„
Oesterreich-Ungarn	188 000	600 000	„
Rumänien	200 000	550 000	„
Deutsches Reich	6 000	51 000	„
Zusammen:	18 410 000	57 644 513	Barrels.

Ueber die Entstehung des Erdöls ist viel gestritten und geschrieben worden. Einzelne Forscher schrieben ihm anorganischen Ursprung zu; so nahm z. B. *Berthelot* an, dass sich im Erdinnern durch gegenseitige Einwirkung von Kohlensäure und Alkalimetallen Acetylüre bilden, die sich in Gegenwart von Wasser in Acetylen umwandeln, woraus Erdöl entstünde; *Byasson* nimmt an, dass Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Eisen bei Weissglut auf einander wirken; *Mendelejeff* glaubt, dass das glutflüssige Innere

der Erde Metalle, insbesondere Eisen, mit Kohlenstoff verbunden enthalte und dass durch Zutreten von Wasser aus diesen Carbiden Metalloxyde und Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Annahmen anorganischen Ursprunges sind bei genauerer Würdigung der Verhältnisse wohl unhaltbar und es ist organischer Ursprung anzunehmen. Fragt man sich aber nun weiter, ob Bildung aus pflanzlichen oder tierischen Stoffen das Wahrscheinlichere sei, so spricht Alles für Bildung aus tierischen Stoffen der Vorzeit; doch war noch zu erklären, wohin der Stickstoff der Tierleiber bei der Erdölbildung gekommen sei. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, dass bei Verwesung von in Schlammmassen eingebetteten Meertieren zunächst die stickstoffhaltigen leichter zersetzbaren Fleischteile zersetzt und ihre Zersetzungsprodukte fortgeführt wurden, dass dagegen die zurückgebliebenen beständigeren Fette bei niederer Temperatur unter Druck, durch Prozesse, die an die trockene Destillation erinnern, in Erdöl übergeführt wurden. Aus diesen Schichten stieg dann das Erdöl nach oben, capillar in Sandschichten aufgesogen oder durch Wasser in Spalten und Klüften gehoben. *Engler* hat zur Stützung dieser Annahme tierische Fette (Fischthran) unter Druck destilliert und so dünnflüssige, wesentlich dem Petroleum gleiche Destillate erhalten.

Gewinnung. Während früher, wo das Erdöl noch ohne grössere Bedeutung war, es einfach vom Wasser, auf dem es sich sammelte, abgeschöpft und aus flachen Gruben ausgeschöpft wurde, ging man später zu tieferen Brunnen und dann nach *Drake*'s Erfolgen zu Bohrungen über. Die Bohrlöcher werden, je nach der Beschaffenheit des Bodens und der Tiefe, in der das Oel zu erwarten ist, durch Drehbohrer, Stossbohrer oder Freifallbohrer niedergetrieben und die Bohrlöcher gegebenen Falles „verröhrt“, d. h. mit ineinander gefügten Eisenröhren ausgekleidet. Häufig muss der Ergiebigkeit der Oelbrunnen durch Torpedieren, d. h. unterirdische Sprengungen (mittelst Nitroglycerins) zur Auflockerung und Zertrümmerung der das Oel fein verteilt enthaltenden Schichten nachgeholfen werden, zuweilen tritt aber auch bei den sog. „flowing wells“ das Oel in mächtigen Fontänen zu Tage, durch die unterirdisch angesammelten Gasmassen als riesiger Springbrunnen in die Höhe geschleudert. Diese Ausbrüche dauern oft tage- und wochenlang und sind unter Umständen nicht zu bewältigen, so dass das Oel einfach verloren geht. Auch intermittierende Quellen kommen vor, die immer erst wieder in Thätigkeit treten, wenn sich unter der Erde über dem Oel Gasmassen von genügendem Druck angesammelt haben. Die „Lady Hunter well“ in Pennsylvanien gab

so in den ersten Tagen täglich 3000 Barrels, die „Drubzaquelle“ bei Baku hatte eine tägliche Leistung bis 80 000 Meterzentner.

Bei Beginn der Bohrarbeit werden sofort in der Nähe des Bohrturms, des „Derrick“, Sammelbehälter angelegt, in die das Oel abfliesst oder gepumpt wird. Von hier aus gelangt das Oel in die Raffinerien; liegen diese weit ab, so geschieht der Transport in Tank- oder Cisternenwagen oder auch in eigenen Rohrleitungen, den sog. Pipe lines, in denen das Oel durch Druck bis Hunderte von Meilen weit in die Raffinerien befördert wird, z. B. aus den Oelregionen Pennsylvaniens bis in die grossen Städte des Ostens.

Die in den verschiedenen Oeldistrikten gewonnenen Rohöle sind dünne bis dicke, helle bis dunkle Flüssigkeiten von wechselndem spez. Gewichte, etwa 0,78—0,94. Das spezif. Gewicht ist für die Frage nach der Güte des Oeles nicht entscheidend; ein pennsylvanisches Oel vom spez. Gewicht 0,855 ist z. B. als geringwertig zu bezeichnen, ein kaukasisches Oel gleichen spez. Gewichtes gehört zu den besten Sorten. Einen sicheren Anhaltspunkt für die zu erwartende Brennölausbeute gewährt nur die fraktionierte Destillation. Spezifisch leichte Oele sind die pennsylvanischen, z. T. auch die galizischen, schwere Oele sind die kaukasischen und deutschen, besonders aber das Birmahöl (Rangunöl) mit butterähnlicher Konsistenz.

Es hängt dies z. T. damit zusammen, dass aus einzelnen Oelen, z. B. dem deutschen und besonders dem Rangunöl die spezifisch leichtern, leichtflüssigen Teile schon verschwunden sind, z. T. aber auch mit der Verschiedenheit und der verschiedenen Mischung der das Oel zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe sind gasförmig, flüssig bis fest und gehören in die Reihen der Paraffine, Olefine, Naphtene und der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Im pennsylvanischen Rohöl haben wir hauptsächlich Paraffine, im kaukasischen vorwiegend die den Olefinen isomeren Naphtene, Additionsprodukte der Homologen des Benzols, z. B. Heptanaphten (Hexahydrotoluol) C^7H^{14} bis zu Pentadekanaphten $C^{15}H^{30}$. Ausserdem enthalten die Oele 2 bis 3 % Sauerstoff in den „Petrolsäuren“ (Naphtencarbonsäuren und Fettsäuren; auch Phenole sind nachgewiesen), ferner Stickstoff in Spuren und wechselnde, meist geringe Mengen von Schwefel. — Ihr Wert wird, wie gesagt, besonders durch Probedestillationen ermittelt; aus diesen ergeben sich für die Oele verschiedener Herkunft (nach einer Zusammenstellung von *Witt*) etwa folgende charakteristische Verschiedenheiten:

Oel von	hat spez. Gewicht:	giebt Naphta:	Brennöle:	Schweröle:
Pennsylvanien	0,800—0,820	10	75	15 %
Ohio	0,820—0,840	15	35	50 „
Galizien	0,780—0,900	5	60	35 „
Baku	0,850—0,880	6	30	64 „
Rumänien	0,850	4	66	30 „
Elsass	0,912	0	40	60 „

1) inkl. Destillationsverlust und Rückstand. — Gewöhnlich trennt man in die Fraktionen bis 150°, 150—300° und über 300°.

Verarbeitung. „Die fast ausnahmslose Verwendung des Rohöles besteht in der Gewinnung von Essenzen (Benzin etc.), Leuchtölen und in der eventuellen Verarbeitung der Rohölrückstände zu Schmierölen etc. Dies geschieht in Fabriken, schlechtweg Raffinerien genannt. Der letztere Ausdruck bezieht sich wohl eigentlich nur auf einen besonderen Prozess der Fabrikation, wird aber jetzt als allgemeine Bezeichnung angewandt. In manchen Fabriken, speziell in Amerika, wird der Prozess der Rohölverarbeitung nur bis zu einer gewissen Grenze durchgeführt, und die erzeugten Halbfabrikate gelangen in anderen Fabriken, in den eigentlichen Raffinerien, zur vollständigen Verarbeitung. Der Gang der Rohölverarbeitung ist mit wenigen Ausnahmen der folgende: Das Rohöl wird einer Destillation unterworfen, wobei die gewonnenen Produkte, nach erfolgter Kühlung, entsprechend ihren spezifischen Gewichten, ihrer Farbe und den jeweiligen besonderen Eigenschaften in Fraktionen geteilt werden. Diese Fraktionen, Destillate genannt, werden in den allermeisten Fällen einem Reinigungsprozesse unterworfen — der aus einer successiven Behandlung mit Chemikalien (Schwefelsäure, Aetznatron etc.) besteht — und hierauf zu einer Handelswaare für den Verkauf hergerichtet. Die bei der Rohöldestillation zurückbleibenden Rückstände endlich werden zur Gewinnung von Schmier- und Schwerölen, als Heizmaterial etc. verschieden verwertet". *(Veith.)*

Das Rohöl wird zunächst durch Absitzenlassen von mechanisch mitgerissenem Wasser, Grubenschlamm, Sand etc. gereinigt und dann der Destillation unterworfen, die periodisch oder kontinuierlich erfolgt. Ersteres ist meist in Amerika der Fall, wo sich die Fabriken nicht in der Nähe der Produktionsorte befinden, letzteres vielfach im Kaukasus.

Man destilliert bei periodischem Betrieb aus grossen Eisenblechkesseln („Walzen"- und „Waggonkesseln" mit Aussen- und Innenfeuerung, bis zu 2500 Barrels Inhalt), die mit Kühlanlagen zum Kühlen für die Destillate versehen sind. Letztere gestatten durch geeignete Abflüsse

(Outlets) die Destillate (nach dem spez. Gew.) getrennt aufzufangen. Die Kessel werden mit kaltem oder vorgewärmtem Oele zu $^{3}/_{4}$ bis $^{4}/_{5}$ gefüllt, dann beginnt die Heizung. „Diese muss anfänglich eine sehr schwache sein, denn vorhandenes Wasser, das sich durch ein verdächtiges Klopfen bemerkbar macht, ist imstande, wenn nicht genügend leerer Raum vorhanden ist, den Kesselinhalt hinauszuschleudern. Bei langsamem Feuer wallt die Flüssigkeit, ohne Schaden anzurichten, und bei der Kühlvorlage zeigen sich die ersten Spuren des leichtflüssigsten Oeles und Wasser. Letzteres tritt immer stärker auf, bis das Wasser im Kessel vollständig ins Sieden kommt. Man bezeichnet diesen Moment als das „Kochen des Kessels". Dann fällt plötzlich die Wassermenge, und ein ruhiger, gleichmässiger Strom von Destillat tritt bei den „Outlets" aus. Nun wird das Feuer verstärkt und nur, wenn benzinhaltige Oele destilliert werden, so lange zurückgehalten, bis die Umstellung auf Leuchtöl erfolgt. Von hier ab wird voll geheizt und während der ganzen Leuchtöldestillation ein kräftiges Feuer erhalten. Wenn die Destillation schon so weit vorgeschritten ist, dass die spezifisch schwereren und dunkleren Oele auftreten, wird das Feuer verlangsamt und das Destillat fliesst sogar bei den grössten Destillationsanlagen nur in einem fingerdicken Strahle ab. In diesem Stadium der Destillation findet ein Zersetzen des Oeles, das „Oil cracking" statt. Ist man in der Lage, in dieser Weise bei gedämpftem Feuer die Destillation zu erhalten, so gelingt es, einen grossen Teil der Schweröle in leichte Oele umzuwandeln und dem Petroleum beizumischen. — Je nach der Provenienz des Oeles müssen diese allgemeinen Vorschriften verändert werden. Bei petroleumärmeren Oelen, deren Rückstand nicht sehr wertvoll ist, muss die Destillation ungleich stärker getrieben werden und die Zersetzung der Schweröle kann viel länger durchgeführt werden, als bei petroleumreichen Oelen, deren Rückstand für die Schmierölfabrikation sehr wertvoll ist, da letzterer durch diese Zersetzung der Schweröle qualitativ sehr leidet. — Als Destillationsprodukte erhält man in der Regel zwei Hauptgruppen: a) die Leichtöle, Essenzen oder gewöhnlich Benzin genannt; b) das Leuchtöl oder Petroleum. In seltenen Fällen wird man in dem Rohölkessel nach dem Petroleum noch auf Schweröle destillieren. Sie bleiben in dem Rückstande, der abgelassen und dann für sich weiter verarbeitet wird".

Das bei der Rohöldestillation gewonnene Leichtöl (Rohbenzin), ein Gemenge leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe von 0,630—0,745 spez. Gew., bei der Rohöldestillation bis zu circa 0,740—0,760 aufgefangen,

wird gewöhnlich in Rektifikationsapparaten meist mit indirektem Dampfe fraktioniert, und dann noch — ähnlich wie das Petroleum (s. u.) — chemisch gereinigt. Man unterscheidet hiebei nach *Hoefer*:

1. Petroleumäther (Kreoselen, Rhigolen, Sherwoodöl): Siedetemperatur 40—70 °, Dichte 0,65—0,66. Verwendung: Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Oel, zur lokalen Anästhesie bei chirurgischen Operationen und zur Erzeugung von Kälte.

2. Gasolin (Gasolen, Canadol): Siedetemp. 70—80 °, Dichte 0,66—0,67. Verwendung: Zur Extraktion von Oelen aus Samen etc., zur Wollentfettung, für Luftgasmaschinen und als Leuchtstoff in eigens konstruierten Lampen.

3. C-Naphta (Petroleumbenzin, Fleckwasser, Safety oil): Siedetemperatur 80—100 °, Dichte 0,667—0,707. Verwendung: Als Fleckwasser, zum Verfälschen des Petroleums, in grossen Mengen zu Heilzwecken und als Leuchtstoff in eigens konstruierten Lampen.

4. B-Naphta (Ligroïn): Siedetemp. 80—120 °, Dichte 0,707 bis 0,722. Verwendung: Zum Brennen in Ligroïnlampen, zur Bereitung von Leuchtgas, in der Malerei statt des Terpentinöles (es trocknet rascher als dieses).

5. A-Naphta (Putzöl): Siedetemp. 120—150 °, Dichte 0,722 bis 0,737. Verwendung: Zum Putzen von Maschinenteilen, als Surrogat des Terpentinöls, zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken etc.

Die unter 3, 4 und 5 genannten Fraktionen (0,667—0,737; 80 bis 150 °) werden manchmal auch als Petroleumsprit zusammengefasst, hie und da auch noch das Gasolin umfassend.

Das Leuchtöl („Petroleum“) ist, wie erwähnt, das zweite Hauptprodukt der Rohöldestillation. „Wenn aus einem bestimmten Erdöl nur eine Durchschnittsqualität erzeugt werden soll, dann wird keine weitere Fraktionierung durchgeführt und einfach so lange, als es die Farbe, das spezif. Gewicht und die Zündlichkeit erlauben, destilliert. Gleichwie die Grenze variabel ist, bei der das Destillat zum Petroleum genommen wird, verhält es sich auch mit der oberen Grenze. Gewöhnlich reguliert sie sich nach dem durchschnittlichen spezif. Gewicht, welches das Petroleumdestillat haben muss, um marktfähig zu sein. Dieses durchschnittliche spezifische Gewicht ist je nach der Provenienz verschieden. In Amerika werden die Handelssorten mit einem Gewicht von 44—45 B (0,805—0,810 spez. Gew.) erzeugt, während die russischen Petroleumsorten 41—42 ° B (0,820—0,824 sp. Gew.) schwer sind. Galizisches und rumänisches Petroleum hat gewöhnlich 43—44 ° B (0,810—0,815 spez. G.).

Ohne eine allgemeine Vorschrift geben zu können, gilt als Petroleumdestillat das zwischen den spez. Gew. 0,750—0,860 resp. 0,870 gewonnene Produkt. Wenn man neben gewöhnlichen Handelssorten noch besondere Qualitäten erzeugen will, muss auch die Fraktionierung geändert werden. Will man z. B. aus hiezu geeigneten Erdölsorten, wie pennsylvanisches, ein spezifisch sehr leichtes und dennoch sehr hochsiedendes Oel (Kaiseröl, White rose Oel etc.) erzeugen, dann werden die ersten Teile des Petroleums für sich fraktioniert und zur Erzeugung dieser Sorten die Herz- resp. Kernteile, auch Mittelsprung der Destillation genannt, wieder für sich aufgefangen. Die hierauf folgenden Fraktionen werden entweder mit den ersten vereinigt und auf minderwertige Sorten, oder für sich anderweitig verarbeitet.

Das Destillat ist in seinen Eigenschaften sehr verschieden. Es stellt im Allgemeinen eine leicht bewegliche, gelb bis braungelb, manchmal rotbraun gefärbte Flüssigkeit dar, die stark fluoresciert, gewöhnlich ins Blau, seltener ins Grün, bei zu rascher Destillation. Der Geruch ist je nach der Provenienz und der Erzeugung verschieden, manchmal stark an benzin- und schwefelhaltige Verbindungen erinnernd, oft, und dies gilt von Oelen, die stark sauerstoffhaltig sind, haben diese den charakteristischen Kreosotölgeruch, andere, wie z. B. russische, haben einen angenehmen, an Kampfer erinnernden Geruch. Das spezif. Gewicht schwankt innerhalb der Grenzen 0,795 (bei Kaiseröl etc.) bis 0,830 bei den minderwertigen russischen Petroleumsorten.

Der Flammpunkt der Destillate ist auch verschieden, gewöhnlich liegt er bei 21 ° Abeltest, wobei bemerkt werden muss, dass der Flammpunkt der Destillate nach der Reinigung, infolge der Einwirkung der Luft steigt, in manchen Fällen um 4—5 ° C. Russische Oele haben als Destillate einen Flammpunkt von 26—29 ° C. Die Destillate müssen, um marktfähig gemacht zu werden, einer zweiten Prozedur, der Reinigung mit Chemikalien, unterworfen werden". *(Veith.)*

Zu dieser chemischen Reinigung wird das Petroleum in geeigneten Misch- und Absetzapparaten mit konz. Schwefelsäure (meist von 66 ° B, aber auch konzentrierter) durch Einblasen von gespannter Luft gemischt, die Säure dann abgelassen und das Oel mit Wasser, dann Natronlauge, darauf wieder mit Wasser in analoger Weise gereinigt. Zur Entfernung übelriechender Schwefelverbindungen werden besonders die Ohioöle nach dem Patente von *Frasch* mit Bleioxyd destilliert und dann mit Schwefelsäure behandelt (oder wie *Witt* angiebt, durch Ueberleiten ihrer Dämpfe über fein zerstäubtes Kupferoxyd gereinigt).

Kontinuierlicher Betrieb bei der Rohöldestillation wird hauptsächlich in Baku angewendet. Bei der Destillation nach *Nobel*'schem System besteht hiebei die Kesselanlage aus einer Batterie und zwar einigen (gewöhnlich vier) Vorwärmkesseln und 14 eigentlichen Destillationskesseln. Die cylindrischen Kessel, von 180—200 MCtr Fassungsraum, sind treppenförmig angeordnet und es beträgt der Niveauunterschied der Reihe etwa 1$^1/_2$ Meter. Die Kessel sind mit einem Dom versehen, aus dem die Destillate in die Kühlung treten. (Die kondensierten Oele werden gesammelt und wird die Herstellung der verschiedenen Oelsorten auf Grund des spezif. Gewichtes vorgenommen.) In den ersten der vier Vorwärmkessel tritt das Rohöl ein und fliesst durch sämtliche Kessel. In den Vorwärmkesseln (den „Benzinkesseln") giebt es die Benzine ab, aus den 14 eigentlichen Kesseln (den „Kerosinkesseln") destilliert Leuchtpetroleum („Kerosin") ab; aus dem letzten Kessel fliessen die 300° warmen Rückstände ab und zwar in Schlangenrohren durch grosse Vorwärmbehälter, wodurch die in letzteren enthaltene, als Kühlflüssigkeit dienende, später zu destillierende Rohnaphta auf 110—130° vorgewärmt wird. Die Heizung sämtlicher Kessel erfolgt mit Rückständen (unter Verwendung von Forsunken, vgl. pag. 48).

Der Rückstand der Petroleumdestillation (Astatki oder Massud genannt) wird zum grössten Teile als Heizmaterial, auch zur Erzeugung von Oelgas benutzt (vgl. pag. 936); ein Teil bildet das Rohmaterial zur Herstellung von Schmierölen etc. Es wird der Rückstand, eine dicke, dunkle Flüssigkeit von etwa 0,880 bis 1,0 spezif. Gewicht, beim Ablassen aus den Kesseln (durch Wasser oder Rohöl s. o.) gekühlt, entweder direkt verwendet, wie erwähnt, oder chemisch gereinigt, oder endlich unter Verwendung von überhitztem Dampfe destilliert.

In Amerika wird aus den hochsiedenden Oelen auch Paraffin und Vaselin, das als Schmiermittel, auch als Salbenkörper dienende halbfeste Gemisch von Paraffinen und Oelen, gewonnen; auch werden, wie pag. 78 erwähnt, die Rückstände zum Carburieren von Wassergas verwendet. (Der auf Zersetzung der Rückstände beruhende Crackingprozess ist bereits oben erwähnt; er wird häufig in eigens dafür gebauten Kesseln durchgeführt.)

Prüfung des Petroleums. Ein richtiges Leuchtpetroleum soll farblos oder höchstens hellgelblich (mit blauem Schimmer) sein, soll keinen unangenehmen Geruch besitzen, schwefelsäurefrei, d. h. nach der chemischen Reinigung genügend gewaschen sein und soll

durch konz. Schwefelsäure nicht gefärbt werden. Das spezifische Gewicht ist auch von Wichtigkeit; ein zu niederes Gewicht deutet auf Beimischung zu leichter, feuergefährlicher Oele, ein zu hohes Gewicht auf ungenügende Beseitigung schwerer Oele. Das spez. Gewicht allein ist jedoch für die Güte nicht ohne Weiteres beweisend, da die Oele verschiedener Abstammung verschieden schwer sind, auch jedes beliebige Gewicht durch Mischen leichter und schwerer Oele hergestellt werden kann. Gerade hier dürfte die neuerdings vorgeschlagene Erstarrungsprobe von Bedeutung werden.

Bereits früher (pag. 77) ist über die in dieser Hinsicht an das Leuchtpetroleum zu stellenden Anforderungen Einiges erwähnt und betont, dass dasselbe möglichst gleichmässig zusammengesetzt, nicht aus verschiedenen, dünn- und dickflüssigen, leicht und schwer siedenden Teilen gemischt sein soll. Ob dies der Fall ist, erkennt man durch eine Probedestillation; um eine richtige, bei verschiedenen Beobachtern übereinstimmende Ermittelung der einzelnen Fraktionen innerhalb gewisser Siedepunktsintervalle durchführen zu können, ist hierzu aber die Verwendung von Fraktionskolben von ganz bestimmten Dimensionen und die Innehaltung bestimmter Arbeitsmethoden erforderlich (vgl. *Medicus*, Kurze Anleitung z. techn. chem. Analyse).

Sehr wichtig ist die Prüfung auf die Feuergefährlichkeit, da Explosionen selbst bei richtig konstruierten Lampen durch schlechte Beschaffenheit des Oeles in dieser Hinsicht bedingt sein können. Sind die niedersiedenden Teile ungenügend entfernt, so werden schon bei niederer Temperatur brennbare Dämpfe entwickelt, die in der Oelkugel mit der Luft explosive Gemische bilden. (Nach Versuchen von *Chandler* findet die stärkste Explosion statt, wenn 1 T. Petroleumdampf mit 8—9 T. Luft gemischt ist; Gemenge 1 : 1 explodieren überhaupt nicht mehr.) Die Temperatur, bei der ein Petroleum Dämpfe entwickelt, die mit der Luft gemischt explodieren können, nennt man den Entflammungspunkt (flashing point); davon zu unterscheiden ist der höher liegende Entzündungspunkt (burning point), die Temperatur bei der Petroleum entzündet weiter brennt.

Die Bestimmung des Entflammungspunktes nun ist von grösster Wichtigkeit. Auch diese muss nach ganz bestimmten Regeln und in richtig konstruierten, jede Zufälligkeit ausschliessenden Apparaten erfolgen, wenn sie richtige Resultate liefern soll. Für Deutschland ist der modificierte *Abel*'sche Prüfer zur Benützung vorgeschrieben (vgl. *Medicus*, techn. chem. Analyse) und darf der Entflammungspunkt

nicht unter 21 ⁰ C. bei 760 mm Druck („Abel test") liegen. Liegt der Entflammungspunkt niedriger, so können sich in der Kugel der Lampe, die ja beim Brennen der Leuchtflammen etwas erwärmt wird, brennbare Gase in solcher Menge entwickeln, dass Explosion bei der geringsten Veranlassung eintreten kann.

Die Bestimmung der Leuchtkraft ist bereits früher (pag. 82) besprochen; ebenso sind die Bedingungen für richtiges Brennen der Flamme dort erläutert.

Erdwachs. Zu den durch allmähliche Verdunstung entstandenen Erdölrückständen gehört das Erdwachs (Ozokerit, Neftgil). „An der Luft verflüchtigt sich das Erdöl teilweise, wodurch es dichter, weniger beweglich, endlich zähflüssig oder fest wird. Hieraus ist die Thatsache erklärlich, dass das in der Erdkruste tiefer liegende Erdöl leichter ist, als jenes derselben Lokalität angehörige, näher dem Tage gelegene". „Durch diesen Vorgang wird das Oel infolge Entweichens der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe stetig dichter und wird in Erdteer übergehen. Dieser findet sich entweder als Ansammlung auf der Erdoberfläche oder in Sand und lockeren Sandsteinen, bei welchen der Luftzutritt erleichtert ist. Enthält das Erdöl Paraffine, so werden diese schliesslich als eine feste Substanz zurückbleiben. Auf diese Weise ist das Erdwachs (Ozokerit) entstanden. Es kann sich nur dort in bedeutenderer Menge anhäufen, wo die erwähnten beiden Bedingungen — Verdunstung ohne Oxydation und höherer Paraffingehalt des Erdöles — vorhanden waren. Das Erdwachs wird um so fester sein, je mehr die flüssigen Anteile Gelegenheit zum Entweichen hatten, der Kendebal von Boryslaw ist das Uebergangsstadium zwischen Erdöl und Erdwachs; lässt man ihn einige Zeit an der Luft liegen, so geht er bei Gewichtsverlust in letzteres über". *(Höfer.)*

Erdwachs nun findet sich in Galizien (Boryslaw, Wolanka): dann auch im Kaukasus, in Utah (Nordamerika) und sonst. Die grossen Lager in Galizien, die schon ziemlich lange bekannt sind, allein erst in jüngerer Zeit Bedeutung erlangt haben, liegen im Schieferthone, wo sich der Ozokerit in Spalten und Nestern findet und in mehreren tausend Schächten — leider in unrationellem Raubbau — gewonnen wird. Die Produktion mag jährlich circa 8000 t betragen. Der Ozokerit wurde früher auf „Paraffin", wird jetzt auf „Ceresin" verarbeitet.

Das Erdwachs wird in offenen, eisernen Kesseln ausgeschmolzen und so als Schmelzwachs unter Verflüchtigung der Oele von den erdigen Teilen getrennt. Der erdige Rückstand wird durch

Benzin von dem mitgerissenen Erdwachs befreit und dieses als Extraktionswachs gewonnen. Diese dunkelgrünen oder braunen Wachse werden dann in grösseren Fabriken verarbeitet.

Die Verarbeitung auf Paraffin erfolgte bis zum Jahre 1875 durch Destillation des Ozokerits über freiem Feuer. Es wurde ausser etwas Benzin und Petroleum Paraffinmasse (70—80 %) erhalten, aus der in früher besprochener Weise Paraffin (etwa 40 % des Ozokerits) dargestellt wurde. Später ging man zur Destillation des Ozokerits mit überhitztem Wasserdampf über; man erhielt so ca. 55 bis 70 % an Paraffin.

Meistens wird jetzt das wertvollere Ceresin dargestellt, indem das Wachs direkt (ohne Destillation) durch Behandeln mit Schwefelsäure und Bleichen mit Tierkohle (oder der billigeren Schwärze vgl. pag. 601) gereinigt wird. Das Ceresin, aus Kohlenwasserstoffen bestehend, gleicht äusserlich sehr dem Bienenwachs, lässt sich auch schweissen und kleben wie dieses; wird deshalb auch als Kunstwachs, Mineralwachs bezeichnet. Es hat Schmelzpunkte von 60—80 °, dient zur Verfälschung des Wachses, zur Kerzenfabrikation und zur Herstellung von Vaselin.

Asphalt. Zu den durch Verdunstung aus Erdöl entstandenen festen bituminösen Mineralien gehört auch der Asphalt (Erdpech, Bergpech, Judenpech, schwarzes Erdharz), bei dessen Bildung ausser Verdunstung auch wohl Verharzung durch Oxydation (unter Wasserabspaltung) vor sich gegangen ist. Wir haben dabei zu unterscheiden zwischen dem eigentlichen Asphalt, der sich z. B. in grossen Lagern im Asphaltsee der Insel Trinidad, an den Ufern des Toten Meeres, auch sonst öfters, z. B. in Bechelbronn (Elsass) findet, und den Asphaltgesteinen, Gemengen von Asphalt mit Gesteinen, z. B. dem mit Asphalt (10—20 %) imprägnierten Kalke von Travers (im Canton Neuenburg), dem Kalkstein von Limmer (bei Hannover) u. s. w.

Verwendung finden die reineren Asphalte zur Herstellung von Firnissen und im photographischen Aetz- und Druckverfahren, auch zur Herstellung von Asphaltröhren (mit Asphalt überzogenen Röhren), von Asphaltpappen und Asphaltpapier, die Asphaltsteine zur Herstellung von Trottoirs, Fahrstrassen, Cisternen etc. Es wird dabei zweierlei unterschieden: gegossener und gewalzter Asphalt.

„Gegossener Asphalt. Gepulverter Asphaltstein wird unter Zusatz von Bergteer, Goudron, geschmolzen und bildet dann den Asphaltkitt oder Mastix, welcher von den Asphaltwerken angefertigt und in den Handel gebracht wird. Dieser Kitt dient nach

dem Einschmelzen als Bindemittel für Sand und Kies und diese Mischung wird heiss auf die geeignet vorbereiteten Flächen ausgegossen und auf denselben geebnet. Der gegossene Asphalt besitzt in der Kälte einen gewissen Grad von Sprödigkeit und ist aus diesem Grunde zum Belegen von solchen Flächen, welche starken Erschütterungen ausgesetzt sind, nicht geeignet. Seine Verwendung beschränkt sich daher auf die Herstellung von Trottoirs, zum Abdecken von Mauern, zur Anfertigung von Cisternen etc.

Gewalzter Asphalt. Gepulverter Asphaltstein wird nur gelinde, ohne jeden weiteren Zusatz, erwärmt, als Pulver auf der zu belegenden Fläche ausgebreitet und dann mit Stampfen und Walzen bearbeitet, wobei er sich zu einer festen und ungemein zähen Masse vereint. Wegen seiner Zähigkeit und Festigkeit ist er ein vortreffliches Material zur Herstellung aller Fahrbahnen.“ (*Stohmann. Muspratt!*)

Als „Künstlicher Asphalt“ wird Steinkohlenteerpech, Asphalt aus Braunkohlenteer etc. verwendet.

Litteratur: *Scheithauer,* Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle, Schiefer etc. (*Bolley!*) (Der geschichtliche Teil ist von *Engler* bearbeitet.) — *Höfer,* Das Erdöl und seine Verwandten. (*Bolley!*) — *Veith,* Das Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. (*Bolley!*)

ORGANISCHE FARBSTOFFE.

Historisches. Während man früher, im Altertum und bis in die neuesten Zeiten, etwa bis Mitte unseres Jahrhunderts, auf die sog. „natürlichen Farbstoffe“ angewiesen war, die sich entweder direkt als Produkte des Tier- und Pflanzenreiches vorfinden, oder doch aus solchen durch verhältnismässig einfache Prozesse herstellbar sind, hat die Neuzeit die „künstlichen Farbstoffe“ herstellen gelehrt, die durch kompliziertere Prozesse aus meist ungefärbten, einfach zusammengesetzten organischen Stoffen erzeugt werden, und deren Einführung in die Färberei eine völlige Umgestaltung derselben im Gefolge hatte.

Da die neuere Farbstoffindustrie ihre Rohmaterialien meist in letzter Linie dem Steinkohlenteer, und zwar, wie wir sehen werden, dem Gasteer entnimmt, fällt die Geschichte ihrer Entwicklung in erster Linie mit der Einführung der Gasbeleuchtung zusammen, die wir bereits früher besprochen haben, d. h. nur die immense Ausdehnung, welche die Anwendung des Leuchtgases als Beleuchtungsmittel erfuhr, stellte das zu verwendende Rohmaterial, den Teer, in genügender Menge zur Verfügung, wenn gleich es noch eine Reihe von Jahren dauern sollte, bis die Bedeutung dieses unscheinbaren, ja anfangs lästigen Nebenproduktes für die Farbenindustrie erkannt wurde.

Welche Bestandteile den Teer zusammensetzen, ist jetzt ja (vgl. pag. 911) zum guten Teile bekannt, allein es bedurfte, wie leicht einzusehen, jahrzehntelanger Arbeit, um alle diese einzelnen Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren, und wie viele mögen uns noch unbekannt sein, welche Neuentdeckungen uns noch erwarten.

Ueber einige der für die heutige Farbstofftechnik wichtigeren Körper folgende Daten!

Naphtalin wurde 1820 von *Garden* im Teer aufgefunden, Anthracen 1832 von *Dumas* und *Laurent*, Phenol 1834 von *Runge* (rein dargestellt von *Laurent* 1841). Benzol, von *Faraday* im komprimierten Oelgase entdeckt, wurde 1845 von *A. W. Hofmann* im flüchtigen Teile des Steinkohlenteeröls nachgewiesen, 1848 von *Mansfield* das von *Pelletier* und *Walter* 1837 entdeckte Toluol. (Anilin, von *Unverdorben* 1826 als Destillationsprodukt des Indigos aufgefunden, wurde 1834 von *Runge* im Teer entdeckt; doch kommt das bei der Destillation direkt gebildete Anilin für die Technik nicht in Betracht, wie sich weiter zeigen wird.)

Gehen wir zu den Farbstoffen selbst über, so ist zuerst zu erwähnen, dass *Reichenbach* 1832 aus Holzteer sein Pittakal (vgl. pag. 948) isolierte; 1834 stellte *Runge* aus dem Steinkohlenteer die Rosolsäure her. „Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet und erst, nachdem durch eine Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen die Kenntnis der Produkte der trockenen Destillation wesentlich gefördert war, nahm die Bildung gefärbter Derivate derselben wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch. Die Untersuchungen von *Mitscherlich*, *A. W. Hofmann*, *Zinin*, *Fritsche* u. A. waren es, welche den Zusammenhang zwischen Benzol, Anilin, Phenol etc. aufklärten, die Konstitution dieser Körper klarlegten und dadurch der späteren Farbenindustrie den Boden ebneten". *(Nietzki.)*

Ueber ihre Entwicklung gebe ich (nach *Nietzki*) einige der wichtigsten Daten.

Den ersten praktisch verwendeten Farbstoff, das Mauveïn entdeckte 1856 *Perkin;* Pararosanilin(?) erhielt *Nathanson* fast zur selben Zeit aus Aethylenchlorid und Anilin, *A. W. Hofmann* 1858 aus Anilin und Kohlenstofftetrachlorid. 1859 nahmen *Renard frères* und *Franc* in Lyon das erste Patent auf *Verguin*'s Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin; bald folgten andere Oxydationsmittel, 1859 wurde von *Medlock* und *Nicholson* die Arsensäure eingeführt und bald darauf dies Verfahren von *Girard* und *de Laire* in Frankreich patentiert. Die Anfänge des Nitrobenzolverfahrens sind in einem 1861 von *Laurent* und *Castelhaz* genommenen Patente zu erkennen. 1861 fanden ferner *Kolbe* und *Schmidt* die Synthese der Rosolsäure.

Anilinblau wurde von *Girard* und *de Laire* 1861 beobachtet, und 1862 dieser Prozess durch *Nicholson*, *Monnet* u. *Dury* und *Wank-*

lyn weiter ausgebildet. Ebenfalls 1862 ermittelte *A. W. Hofmann* die Zusammensetzung des Rosanilins und seine Bildung aus Anilin und Toluidin; auch Aldehydgrün wurde 1862 entdeckt. 1863 entdeckte *Hofmann* die Aethyl- und Methylderivate des Rosanilins und erkannte das Anilinblau als Triphenylrosanilin.

Anilinschwarz wurde 1863 durch *Lightfoot* gefunden; 1864 bis 1866 kamen die ersten Azofarbstoffe (Amidoazobenzol, Phenylenbraun) in den Handel.

Den Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure erkannten 1866 *Caro* und *Wanklyn*; im gleichen Jahre nahm *Keisser* Patent auf Jodgrün. 1867 stellten *Girard* und *de Laire* Diphenylaminblau dar und erzeugten *Poirrier* und *Chapat* das von *Lauth* (1861) beobachtete Methylviolett im Grossen. Die Zusammensetzung des Jodgrüns stellten 1869 *Hofmann* und *Girard* fest und *Rosenstiehl* wies die Existenz verschiedener Rosaniline nach.

Alizarin wurde, als erster der natürlich vorkommenden Farbstoffe, 1869 von *Graebe* und *Liebermann* synthetisch erhalten.

Das mittlerweile in der Technik erhaltene Safranin, sowie das Indulin untersuchten 1872 *Hofmann* und *Geyger*; 1873 veröffentlichte *Hofmann* seine Untersuchungen über Methylviolett und Methylgrün.

Die Eosine *Baeyer*'s gelangten 1874 zur technischen Verwendung. 1876 entdeckten *E.* und *O. Fischer* das Pararosanilin und stellten den Zusammenhang desselben mit dem Triphenylmethan fest.

1877 stellte *Caro* auf Grund der *Lauth*'schen Reaktion das Methylenblau dar. Fast in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Malachitgrüns von *E.* und *O. Fischer*, sowie von *Doebner*, und die von *O. N. Witt* und *Roussin* in die Technik eingeführte Synthese der Azofarbstoffe. Den ersten Tetrazofarbstoff (Biebricher Scharlach) führte *Nietzki* 1879 in die Farbstofftechnik ein.

Das erste Patent auf künstliche Darstellung von Indigblau nahm *Baeyer* auf Grund seiner viele Jahre dauernden Versuche im Jahre 1880.

Im Jahre 1881 folgen die Indophenole und Gallocyanine von *Witt* und *Köchlin*; 1883—84 führen *Caro* und *Kern* die Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe mit Chlorkohlenoxyd ein; es folgten Auramin und Victoriablau durch dieselben. Die ersten baumwollfärbenden Azofarbstoffe wurden von *Böttiger* 1884 zu Patent angemeldet.

„In dem seither verflossenen Jahrzehnt waren namentlich erhebliche

Fortschritte auf dem Gebiet der Azofarbstoffe zu verzeichnen, unter denen die beizenfärbenden Azofarbstoffe, Azoschwarz etc. hervorzuheben sind.

Von neuen Farbstoffklassen sind aus diesem Zeitraum hauptsächlich die Rhodamine, Rosinduline, Thiazolfarbstoffe, Pyronine und die einfachen Acridinfarbstoffe zu erwähnen.

Eine grosse Anzahl von rein wissenschaftlichen Untersuchungen hat einerseits die Konstitution der schon bekannten Farbstoffe mehr oder weniger aufgeklärt, andrerseits viel zur Auffindung neuer synthetischer Methoden beigetragen, von denen viele in der Farbentechnik Verwendung finden". *(Nietzki.)*

Dass die Industrie der sog. Teerfarben sich zu solcher Blüte erhoben hat, ist, wie auch aus den angeführten geschichtlichen Notizen ohne Weiteres hervorgeht, zum grössten Teile deutscher Arbeit und deutschem Forschen zu verdanken, wie auch Deutschland in diesem Zweige die führende Stelle einnimmt. Eingehend, darauf sei noch hingewiesen, hat dies *Caro* in „Ueber die Entwicklung der Teerfarbenindustrie" geschildert; das Studium dieser Geschichte der Farbenindustrie kann nur angelegentlichst empfohlen werden.

Der Gesamthandelswert der aus den Teerdestillaten jährlich erzeugten Zwischenprodukte, Farbstoffe, Arzneimittel u. s. w. wird von *Caro* auf etwa 90—100 Mill. Mark geschätzt. Davon entfallen etwa $^2/_3$ auf die deutsche Produktion; dann kommt die Schweiz, dann England und Frankreich.

Teerverarbeitung.

Allgemeines. Der Teer der Gasfabriken, dessen Bildung und Scheidung bereits früher besprochen wurde, ist eine schwarze, schmierige, mehr oder minder dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und einem spez. Gewicht von 1,1—1,2 (meist 1,12—1,15). Es ist „ein äusserst kompliziertes Gemenge von chemischen Verbindungen, welche zum Teil noch gar nicht isoliert sind. So wissen wir z. B. sehr wenig über die indifferenten Oele, welche zwischen den phenol- und naphtalinhaltigen und den anthracenhaltigen Destillaten auftreten, so bedeutend auch ihre Menge ist. Ebensowenig kennen wir schon alle Körper, welche im Rohanthracen enthalten sind, und noch viel weniger wissen wir von den Bestandteilen des Peches". *(Lunge.)*

Die bisher im Steinkohlenteer nachgewiesenen oder sicher vermuteten Körper sind pag. 911 zusammengestellt.

Direkt, ohne nochmalige Destillation, wird der Teer verwendet zur Konservierung von Baumaterialien (Stein, Holz), von Metallen, zur Fabrikation von Dachpappe; auch zur Gaserzeugung und zur Fabrikation von Lampenschwarz (durch unvollständige Verbrennung) hat man ihn zu benutzen versucht. Die Hauptmenge wird zur Abscheidung von Benzol, Naphtalin, Anthracen etc. für die Teerfarbenfabrikation destilliert; ist hier nicht genügender Absatz zu finden, so wird der Teer zur Feuerung verbrannt (ähnlich wie die Erdölrückstände vgl. pag. 48).

Destillation des Teeres. Der zur Destillation gelangende Teer wird zunächst durch Absitzenlassen von dem noch anhaftenden Ammoniakwasser möglichst getrennt, was durch Erwärmen auf 20° (selbst 40°) unterstützt werden kann. Die Destillation des Teeres erfolgt in den „Teerblasen“, gewöhnlich über freiem Feuer. Diese „Blasen“ sind meist schmiedeeiserne stehende Cylinder von ungefähr dem Durchmesser gleicher Höhe, mit einem nach oben gewölbten Deckel (Dom) und einem ebenfalls nach oben, also konkav (zur Versteifung und zur Vergrösserung der Heizfläche) gewölbten Boden. Sie fassen 6—25, selbst 50 t und sind mit Füllrohr, Ueberlaufrohr, Ablasshahn und Mannloch, auch mit Sicherheitsventil und Thermometer versehen. Vom Dom aus ziehen die Dämpfe durch einen aufgesetzten Helm ab, der in ein zum Kühlbottich führendes Eisenrohr sich fortsetzt. Im Kühlbottich passieren die Dämpfe ein gewundenes Kühlrohr; aus diesem fliessen die Destillate in die entsprechende Vorlage.

Von dem Verlaufe der Destillation gebe ich nach *Lunge* („Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks“) folgende Beschreibung: Man beginnt das Beschicken der Blasen mit frischem Teer, wenn sie von der letzten Operation noch ganz warm sind, aber nicht mehr durch den kalten Teer leiden können, also einige Stunden nach dem Ablaufen des Pechs der vorhergehenden Destillation. Sobald die Füllung beendet ist und die Oeffnungen geschlossen sind, beginnt man kräftig zu feuern und setzt dieses fort, bis die Destillation auf dem Punkte steht anzufangen. Dies dauert verschiedene Zeit, je nach der Grösse der Blase und der Jahreszeit; bei kleinen Blasen (von 5 t Inhalt) vergehen etwa zwei Stunden, bei grösseren (von 22—25 t Inhalt) im Sommer fünf, im Winter sechs Stunden. Schon vorher, etwa eine bis zwei Stunden nach Anfang des Feuers, fängt der Teer an zu steigen und zu schäumen, und man kann jetzt den grössten Teil des Ammoniak-

wassers durch den Ueberlaufhahn ablassen. Jetzt muss man aber mit dem Feuern schon vorsichtiger sein, damit kein Uebersteigen eintritt, was sonst leicht mit explosionsartiger Heftigkeit geschehen würde. Während der ersten Destillationsperiode entwickeln sich permanente Gase, Wasser (Ammoniaksalze enthaltend) und die leichtest flüchtigen Oele des Teeres, welche aber stets mehr oder weniger auch von den schwerer flüchtigen Bestandteilen mit fort nehmen, teils infolge der Dampfspannung, welche die letzteren schon besitzen, teils auf mechanischem Wege. Während dieser ersten Periode muss man im Kühlbottich reichlich Wasser laufen lassen.

Man fängt als erste Fraktion fast überall das auf, was zugleich mit Wasser hinüberkommt, und die erste Vorlage enthält also zugleich Ammoniakwasser und Teeröle. Die letzteren bezeichnet man als „Vorlauf, Essenz, leichte Naphta“ etc. Natürlich kommt anfangs das meiste Wasser mit wenig Oel, später weniger Wasser mit mehr Oel, und oft gelingt es, den Punkt, wo das Wasser aufhört mitzukommen, ziemlich scharf als Endpunkt der ersten Periode festzuhalten, um die Vorlage zu wechseln. Noch sicherer ist es, wenn man darauf wartet bis die Destillation nachlässt. Jetzt kommt manchmal ein oder zwei Stunden nichts hinüber, als unter eigentümlichem Prasseln ein wenig Wasser. Wenn die Temperatur dann hoch genug gestiegen ist, hört das Prasseln auf und das Destillat kommt in dickem, ruhigem Strahle hinüber, wo man dann fast immer die Vorlage wechselt und das neue Destillat als „Leichtöl“ auffängt.

(Arbeitet man nach den Angaben des Thermometers in der Blase, so macht man, was hier gleich angeführt werden soll, z. B. folgende Fraktionen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110 °;
2. Leichtöl bis 210 °;
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240 °;
4. Schweres Oel (in Deutschland auch grünes Oel genannt) bis 270°;
5. Anthracenöl über 270 °.

An andern Orten fraktioniert man etwas anders, was z. T. mit der Stellung des Thermometers in der Blase zusammenhängt; in einer deutschen Fabrik z. B. trennt man

1. Leichtes Oel mit Ammoniak bis 165 oder 170 °;
2. Mittelöl (für Carbolsäure und Naphtalin) bis 230 °;
3. Schweröl bis 270 °;
4. Anthracenöl.

Oefters hat man versucht, gleich bei der ersten Destillation die

63*

Produkte in eine grössere Anzahl von Fraktionen zu spalten; alle diese Versuche sind misslungen und dabei wird es wohl bleiben.)

Die zweite Fraktion (wenn man überhaupt das vor dem Carbolöl Kommende in zwei Fraktionen trennt) fängt, wie gesagt, da an, wo die Destillation nach einiger Unterbrechung wiederum, und zwar jetzt ganz glatt, ohne Gefahr des Uebersteigens, und in vollem Strahle vor sich geht. Dieses Destillat ist nicht mehr naphtaartig, sondern mehr öliger Natur; man nennt es in Deutschland Leichtöl oder Mittelöl; doch schliesst letzteres die nächste Fraktion mit ein, welche wir als Carbolöl bezeichnen. Wir werden diese zweite Fraktion deshalb hier einfach als Leichtöl bezeichnen. Man fängt als solches das Destillat auf, bis sein spezif. Gewicht dem des Wassers gleichkommt; arbeitet man nach einem in den Teer selbst reichenden Thermometer, so wird dieser Punkt bei etwa 210° eintreten. (Man sieht schon hieraus, dass das Leichtöl schon Phenol, Siedep. 180°, und Naphtalin, Siedep. 217°, in Menge enthält, doch muss man bedenken, dass in dem oberen Teil der Teerblase, dem Helme etc. immer eine gewisse Abkühlung stattfindet und dass sich dort die Dämpfe wieder teilweise kondensieren; daher kommt die Hauptmenge, namentlich des Naphtalins, erst in der nächsten Fraktion. Wenn ein Hauptgewicht auf Phenol und Naphtalin gelegt wird, so richtet man auch die Fraktionierung dem entsprechend ein. In diesem Sinne ist das zweite auf pag. 995 gegebene Beispiel zu verstehen, wo das von 165 oder 170° bis 230° übergehende „Mittelöl“ weitaus den grössten Teil des Phenols und Naphtalins umfassen wird, namentlich wenn sich das Thermometergefäss nicht im Teere, sondern im Dampfe befindet.)

Während der Destillation des Leichtöles kann man ohne Gefahr des Uebersteigens das Feuer verstärken. Das Kühlwasser wird bald warm; man darf aber nur wenig oder kein frisches Wasser zulaufen lassen, so dass das Kühlwasser zu Ende der Leichtölperiode etwa 40° Wärme hat. (Arbeitet man auf Mittelöl im eben besprochenen Sinne, lässt man auf 50—60° steigen.) Es würde sonst im Kühlrohr Naphtalin auskrystallisieren und dasselbe verstopfen.

Was nun überdestilliert, nachdem das spezif. Gewicht auf 1,0 gestiegen, wurde in früherer Zeit oft gar nicht mehr fraktioniert, sondern gleich bis zu Ende der ganzen Arbeit als „Schweröl“ oder „Kreosotöl“ zusammen aufgefangen und an die Holzimprägnieranstalten verschickt. Nur bisweilen bot sich Gelegenheit, den ersten Teil dieses Schweröles auf Carbolsäure, den letzten als Schmieröl zu verwerten. Seit die Teerfarbenindustrie, die Pikrinsäurefabrikation, die Desinfektion und die

Medizin grosser Mengen von Phenol bedürfen, ist man dazu übergegangen, eine spezielle an Phenol, aber auch an Naphtalin reiche Fraktion zu machen. Man fängt von 210—240 ° (Thermometer im Teer) als Carbolöl, bezw. von 170—230 ° als Mittelöl getrennt auf. Das reichliche Auskrystallisieren von Naphtalin beim Erkalten ist ein Zeichen, dass nicht mehr viel Phenol kommen wird, und dass man daher die Vorlagen für Schweröl wechseln soll.

Die nach dem Carbolöle kommenden Oele, das eigentliche Schweröl, enthalten zunächst noch immer viel Naphtalin; nach einiger Zeit jedoch tritt das Naphtalin zurück und, da das Phenol und seine Homologen schon früher aufgehört haben, besitzt der jetzt kommende Teil einen milderen, mehr wirklich öligen Charakter, der es zur Verwendung für Wagenschmiere tauglich macht. Ehe das Anthracen technische Verwendung hatte, liess man bisweilen die ganze zweite Hälfte des Schweröles, einschliesslich der letzten, butterähnlich erstarrenden Teile als „Schmieröl" in eine besondere Vorlage fliessen, oder man trennte auch noch den ersten vom letzten Teil, ungefähr dem, was jetzt als Anthracenöl aufgefangen wird.

Jetzt trennt man meist vom Schweröl nur die letzte Fraktion, das Anthracenöl, ab. Der Beginn der Anthracenölperiode wird entweder nach äusseren Anzeichen oder nach dem Thermometer bemessen. Man rechnet gewöhnlich, dass etwa das letzte Sechstel des Schweröls (von 1,0 spez. Gew. bis zu hartem Pech gehend) als Anthracenöl fällt. Als letzteres kann man auffangen, wenn das Destillat nach völligem Erkalten nicht mehr flüssig bleibt, wenn also wieder eine Ausscheidung von Festem beginnt. Wo man mit dem Thermometer arbeitet, nimmt man 270 ° als Anfangspunkt an.

Die Beendigung der Destillation richtete sich früher nur danach, ob man weiches oder hartes Pech in der Blase zurücklassen wollte. Seitdem gerade das Anthracen das gesuchteste und wertvollste Produkt der Teerdestillation geworden ist, führt man meist die Destillation bis zu Ende, so dass schliesslich hartes oder doch ziemlich hartes Pech in der Retorte zurückbleibt. In England und Frankreich lässt man das Pech oft auch in diesem Zustande ausfliessen; oft aber, und in Deutschland wohl immer, verfährt man anders wie wir sehen werden.

In der letzten Periode der Destillation muss man den Wasserzufluss im Kühlbottich ganz abstellen und das Wasser in demselben ins Kochen kommen lassen; je nach den Umständen wird man dies sogar durch Einleiten von Dampf befördern müssen. Das Destillat

scheidet jetzt ein Gemenge von Anthracen, Phenanthren, Carbazol etc., später auch Chrysen, Pyren etc. ab und wird gewöhnlich später so reich an diesen Körpern, dass es beim Erkalten zu einer dicken, butterartigen Masse erstarrt, und ein Verstopfen aller Röhren herbeiführen würde. (Bei Anwendung von Dampf oder eines Vacuums zur Unterstützung der Destillation tritt dies nicht ein.) Das ablaufende Oel soll etwa 60 ° warm sein. Geht man bis zu hartem Pech, so wird die Destillation im letzten Stadium wieder sehr träg; ihr Aufhören bestimmt sich nach der Art des Erstarrens, nach der Quantität und Qualität des Destillates; das Thermometer nützt hier nichts mehr.

Arbeitet man nach der alten Weise, so muss man bis zum Ende und zwar recht scharf feuern; das Pech kann aber, wegen Entzündungsgefahr und auch zur Schonung der Blasen, erst nach längerer Zeit abgelassen werden. Dann muss man wieder mehrere Stunden warten, bis man frischen, kalten Teer in die Blase einlassen kann. Durch Anwendung von Wasserdampf im späteren Stadium der Destillation wird die Behandlung der Blasen in Betreff des Ablassens des Peches sehr erleichtert. Die Sache gestaltet sich noch einfacher, wenn man das Pech in der Blase weich macht, ehe man es ablässt. In diesem Falle führt man zunächst die Destillation so weit, dass der Rückstand, wenn man ihn auslaufen und erstarren liesse, hartes Pech geben würde. Statt dieses zu thun, pumpt man Schweröl oder das vom Anthracen ablaufende Oel (siehe später) in die Blase und erzeugt so Mischungen von jedem Grade der Weichheit, selbst solche, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und als „präparierter“ oder „raffinierter Teer“ bezeichnet werden.

Als Betriebsresultate giebt *Lunge* im Durchschnitt seiner Destillationen mittelenglischer Teere an pro 1000 kg

Ammoniakwasser	13,4 l	
Vorlauf	24,5—35,6,	im Mittel 28,3 l
Leichtöl	60,3—67,0 l	
Schweröl	303,8 l	
Pech (hartes)	550 kg.	

Nach *Häussermann* liefern 100 T. Teer aus deutschen Kohlen

5— 8 %	Leichtöl
25—30 „	Schweröl
8—10 „	Anthracenöl
50—55 „	Pech.

An Endprodukten soll der Teer ergeben:

0,6 %	Benzol	8 —12 %	reines Naphtalin
0,4 „	Toluol	5 — 6 „	Phenol
0,5 „	höhere Homologe	0,25— 0,3 „	Anthracen.

Nach *Schultz* erhielt man in einer rheinischen Fabrik aus 100 T. Teer

Reines Benzol (für Anilin u. Fleckenwasser)	1,00 T.	Kreosotöl	30,00 T.
Reines Anthracen	0,33 T.	Pech	60,00 T.
Reines Naphtalin	2,00 T.	Ammoniakwasser	2—10 T.

Aufarbeitung und Verwendung der Produkte. 1. Pech. Das „Pech" ist verschiedener Beschaffenheit. Destilliert man nur das Leichtöl ab, also so lange, bis das spez. Gew. des Destillates 1,0, so erhält man eine sehr dickflüssige Masse, die man in Frankreich als „brai liquide", in England zuweilen als „Asphalt" bezeichnet. (Es ist jetzt aber kaum noch üblich in dieser Weise zu arbeiten; was die Fabriken als „Asphalt" bezeichnen, besteht aus einer künstlichen Mischung von gewöhnlichem Pech mit Kreosotöl, meist noch gemengt mit Sand etc.) Destilliert man noch weitere 10 % ab, so ist der Rückstand „weiches Pech"; „hartes Pech" erhält man, wenn man den Prozess so weit führt, als dies überhaupt in schmiedeeisernen Blasen möglich ist. (Eigentliches Pech enthält ausser den schwerst flüchtigen Teilen des Teers: Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren etc. noch sehr wenig bekannte Körper, wie „Bitumen" etc. und freien Kohlenstoff.) Da die Briquettefabrikanten weiches Pech vorziehen, wird in Deutschland auf mittelweiches Pech gearbeitet, meist durch „Weichmachen" in der Teerblase oder in der Pechkammer. Zur Fabrikation von Briquettes wird das meiste Pech verwendet (vgl. pag. 24), auch zur Fabrikation von Firnissen, Asphaltpflaster, Asphaltpapier, Dachpappen etc. findet es Anwendung.

Das Pech wird auch zuweilen einer nochmaligen Destillation unterworfen; man erhält anthracenhaltige Oele und „Pechkoks". Dann ist Verwendung zur Gasfabrikation und Verbrennung zu Russ vorgeschlagen.

2. Anthracenöl. Das Anthracenöl enthält im Wesentlichen Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Diphenyl, Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Reten, Fluoren, Fluoranthen, Benzenythren, Carbazol, Acridin, ausserdem flüssige hochsiedende Oele, auch hochsiedende Phenole (α. u. β. Naphtol). Man trennt durch Ab-

kühlen und Pressen. Die flüssigen Teile gehen zum Schweröl zurück oder werden als Schmieröl benutzt; die festen Produkte gehen als Rohanthracen in den Handel oder werden erst noch weiter durch Behandlung mit Lösungsmitteln gereinigt. Es wollen zwar einzelne Fabriken das Rohanthracen durch einfaches Pressen auf 40—50 % Anthracen angereichert haben; in der Regel aber erreicht man so hochgradiges Anthracen nur durch Waschen, d. h. Behandlung mit Lösungsmitteln für die Verunreinigungen. Als solche wendet man ein Produkt an, welches in den Teerdestillationen selbst erhalten wird, die „Auflösungsnaphta" (solvent naphta), welche bei der Rektifikation der leichten Teeröle nach dem Benzol und Toluol gewonnen wird und aus Xylolen, Pseudocumol und Mesitylen besteht, etwa von 120—180 ° übergehend. In dieser Naphta ist besonders das Phenanthren viel leichter löslich, als das Anthracen. Das in feste Kuchen zusammengepresste Rohanthracen wird gut zerkleinert, das Pulver in dampfdichten, eisernen Kesseln, welche mit mechanischem Rührwerk und einem äusseren Dampfmantel oder einer eisernen Schlange versehen sind, mehrere Stunden unter gelinder Erwärmung mit der Naphta verrührt und dann das Ganze durch komprimierte Luft in einen Filterapparat gepresst, bestehend aus einem Eisenkasten mit innerem Doppelboden, in welchem sich die erzeugte Lösung von dem Festgebliebenen trennt. Statt so zu verfahren, kann man die Masse auch abschleudern. Die Naphta wird wieder gewonnen, indem man die Lösung in eisernen Blasen der Destillation unterwirft; der Rückstand, der in diesen bleibt (Phenanthren neben etwas Anthracen, Methylanthracen, Naphtalin, Phenol und den unbekannten flüssigen Schwerölen) wird zu Lampenschwarz verbrannt.

Man erhält so aus dem durch Pressen von den Oelen getrennten Rohanthracen ein Produkt von mindestens 40—50, bei gehöriger Umsicht aber von mehr als 50 % Anthracen. Nach *Schultz* wurden 1880 nach Deutschland 6000 t Rohanthracen (= 1800 t Reinanthracen) im Werte von 4¾ Mill. Mark importiert. Die deutsche Produktion betrug etwa 400 t Reinanthracen. Dafür wurden von Deutschland Anthracenfarbstoffe im Werte von 12½ Mill. Mark ausgeführt. — Zur Ermittelung des Anthracengehaltes wird meist das Rohanthracen mit chroms. Kali und Essigsäure oxydiert und die Ausbeute an Anthrachinon bestimmt (vgl. *Medicus*, techn. chem. Analyse).

3. Schweröl. Das zwischen dem „Mittelöl" oder „Carbolöl", dem hauptsächlich Phenol und Naphtalin liefernden Teile, und dem „Anthracenöl" in der Mitte liegende, von 240—270 ° übergehende

Schweröl enthält Naphtalin, Methylnaphtalin, Phenanthren und die dazwischen liegenden Kohlenwasserstoffe, Phenol, Kreosot etc., Anilin und andere basische Körper. Er dient zum Weichmachen des Pechs (s. o.), zur Darstellung von Firnissen, präpariertem Teer etc., wird zu Lampenschwarz verbrannt, zu Heizzwecken, zum Carburieren von Gas, als Antisepticum und Konservierungsmittel, als Schmiermittel verwendet. Auch wird es rektifiziert, um wertvollere Produkte daraus zu erzeugen, oder durch glühende Röhren geleitet, um daraus Leuchtgas und besser verwertbare Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

4. Carbolöl. Das Naphtalin und Carbolsäure enthaltende Mittelöl (170—230 °) oder Carbolöl (210—240 ° s. o.) wird mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole („Teersäuren“) auflöst; diese Lösung wird mit Mineralsäuren zersetzt und auf Carbolsäure verarbeitet; das von der alkalischen Lauge getrennte Oel aber wird noch einmal destilliert und liefert neben anderen Produkten auch Naphtalin. (Je nachdem man die Fraktion früher oder später begonnen hat, wird man dabei auch auf Benzolhomologe Rücksicht zu nehmen haben oder nicht.) Die wie oben gewonnene rohe Carbolsäure wird teils in diesem Zustande zur Desinfektion etc. gebraucht, teils an Fabriken abgegeben, die daraus reines Phenol und Nebenprodukte darstellen.

Die Vermischung des Carbolöls mit der Natronlauge muss sehr gründlich geschehen und mit Anwendung von gelinder Erwärmung auf 40—50 ° vor sich gehen. Die alkalische Lauge wird so rein als möglich von der ausgeschiedenen Rohnaphta getrennt. Diese Rohnaphta (das von der Lauge abgezogene Oel), meist ein wenig der höheren Benzolhomologen, daneben sehr viel Naphtalin und endlich noch andere indifferente Körper enthaltend, wird, wenn man nicht auf Naphtalin arbeiten will, mit dem Leuchtöle aufgearbeitet, auch unter Umständen zum Schweröl gegeben; die Lauge von Phenolnatrium etc. kommt meist direkt zur Zersetzung mit Säure, wird indessen auch zuweilen zur Abscheidung von Verunreinigungen vorbehandelt, z. B. mit Wasser versetzt, um die aufgelösten Kohlenwasserstoffe zu scheiden. Zur Abscheidung der rohen Carbolsäure zersetzt man sie mit reiner Schwefelsäure; auch Kohlensäure kann verwendet werden. Aus der rohen Carbolsäure, die Kresole, Wasser, Naphtalin, harzige Bestandteile etc. enthält, gewinnt man durch Fraktionieren und Krystallisierenlassen reine, krystallisierte Carbolsäure. (Nach *Häussermann* löst man zur Gewinnung reinen Phenols die rohe Carbolsäure abermals in Natronlauge und fällt nach Entfernung des darin

Unlöslichen zum zweiten Male mit Säure aus. Nach Wiederholung dieser Operation erhält man ein Gemenge, das im Wesentlichen aus Phenol, Siedep. 181 °, und Kresol, Siedep. über 190 °, besteht und aus dem das reine Phenol durch fraktionierte Destillation im *Savalle*'schen Apparate — vgl. pag. 835; 846 — isoliert werden kann. Das zugleich erhaltene Kresol wird meist der rohen Carbolsäure für Desinfektionszwecke beigemischt. Das reine Phenol dient nur in beschränktem Masse zur Herstellung von Farbstoffen; die überwiegend grössere Menge wird in der Medizin und zur Fabrikation von Salicylsäure verwendet.)

Soll die Rohnaphta (s. o.) auf Naphtalin verarbeitet werden, so wird sie in einer „Leichtblase" (s. u.) destilliert: es kommt noch etwas leichtes Oel hinüber, später aber fast ganz reines Naphtalin. Man wechselt nun die Vorlage und destilliert weiter unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln, um eine Verstopfung der Kühlschlange durch das fest werdende Naphtalin zu verhüten. Der Inhalt der Vorlage ist ein rein weisser Krystallbrei, aus welchem man das Naphtalin nach der Erkaltung in einer geheizten Presse absondert. Zuweilen unterlässt man diese erste Destillation und lässt das Naphtalin aus dem Carbolöl durch Erkalten auskrystallisieren, verliert aber dabei sehr viel davon in dem flüssig Bleibenden. Gewöhnlich unterwirft man das gepresste Naphtalin, das sich trotz Abpressens der Oele bald an der Luft zu röten pflegt, einer chemischen Waschung mit Natronlauge (wenn dies nicht schon zur Gewinnung der Phenole geschehen) und dann mit Schwefelsäure. Letzterer setzt man nach *Lunge* passend einige Prozente regenerierten Braunsteins (vgl. pag. 507) zu. Auf die Behandlung mit Chemikalien folgt Waschen mit heissem Wasser, dann Sublimation oder Destillation. Das Produkt soll ohne Rückstand flüchtig sein, genau bei 79 ° schmelzen und bei 217—218 ° sieden. Verwendet wird das Naphtalin, das früher mehr lästiges Nebenprodukt war, jetzt in grosser Menge in der Farbenindustrie, dann zum Carburieren von Leuchtgas (vergl. pag. 78; 936), zum Vertreiben der Motten und zur Desinfektion. Rohes Naphtalin wird zuweilen auch durch Einblasen in die Feuerung verfeuert.

5. Leichtöl. Vorlauf. Unter Leichtöl verstehen wir diejenige Fraktion der Teerdestillation, die zwischen dem Vorlauf (der Essenz) und dem Carbolöl in der Mitte steht (vgl. pag. 995). Manche Fabriken sondern indess diese Fraktion nicht, sondern fangen alles bis 170 ° Uebergehende zusammen auf. In letzterem Falle muss diese ganze erste Fraktion so behandelt werden, wie es für das eigentliche Leichtöl hier beschrieben werden soll. Dieses Leichtöl enthält immer noch etwas

Benzol, ziemlich Toluol und sehr erheblich von den höheren Homologen; daneben aber auch noch mehr Phenole, Naphtalin und unbekannte indifferente Oele, wie sie im Schweröl vorherrschen. Ein Teil des Leichtöls wird direkt zu Beleuchtungszwecken, zur Verdünnung von Schweröl, zur Verflüssigung von Pech verwendet; die grösste Menge wird durch Rektifikation aus einfachen Blasen über freiem Feuer (seltener unter Anwendung von Dampf) weiter verarbeitet. Man macht gewöhnlich zwei Fraktionen und lässt das dritte Produkt direkt aus der Blase ab; nach *Lunge* z. B. fängt man vorteilhaft die erste Fraktion bis 170 ⁰ auf und giebt sie zum Vorlauf; dann geht man bis 205 oder 210 ⁰ und arbeitet das Produkt später wieder um; den Rückstand giebt man zum Carbolöl.

Als Vorlauf bezeichnen wir das leichteste direkt gewonnene Destillat des Teeres (vgl. pag. 995), dessen Verarbeitung nun besprochen werden soll. (Wo man nicht Vorlauf und Leichtöl trennt, sondern das Leichtöl in einer Fraktion auffängt, wird man dasselbe doch fast immer zuerst über freiem Feuer rektifizieren, und wird dann ein „Leichtölnaphta" gewonnen, die mit unserm „Vorlauf" im Wesentlichen übereinstimmt.) Der Vorlauf enthält die leichtest flüchtigen Bestandteile des Teeres, aber auch bedeutend schwerer flüchtige, also nicht nur Benzol und die Homologen, sondern auch merkliche Mengen von Thiophenen, Phenolen, Naphtalin, Anilin und anderen flüchtigen Basen, „Brandharzen" etc. Von den leichter flüchtigen Körpern, die als Verunreinigung anzusehen und zu entfernen sind, seien erwähnt: Homologe des Methans, Olefine, Thiophene, Mercaptane, Schwefelkohlenstoff, Nitrile.

Dieser Vorlauf wird fast regelmässig vor jeder weiteren Rektifikation einer chemischen Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge unterzogen, die ihm in Mischapparaten zugesetzt werden. Die Schwefelsäure bindet Basen, zerstört „Brandharze", löst Olefine; auch das Thiophen und seine Homologen lösen sich z. T. darin auf; die Natronlauge entfernt Phenole. Die chemisch gereinigte Naphta wird vorteilhaft einer nochmaligen Fraktionierung über freiem Feuer unterworfen. Die letzte Raffinierung geschieht mit Hilfe von Dampf (teils durch indirekte Erwärmung, teils durch direktes Einblasen in die Flüssigkeit) in Destillierapparaten mit Dephlegmatoren oder Rektifikationskolonnen, am vollkommensten in Kolonnenapparaten (vgl. Spiritusindustrie).

Die erhaltenen Rektifikationsprodukte sieden je nach den Bestandteilen höher oder niedrer; beim Benzol unterscheidet man hauptsächlich

90 und 50prozentige Waare. Diese Bezeichnungen drücken jedoch nicht den wirklichen Prozentgehalt an Benzol aus, sondern geben nur an, wie viel Volumprozente bei der Destillation in einfacher Retorte bis 100° übergehen.

Nach *Lunge* unterscheidet man im englischen Handel folgende Sorten. (Die Resultate der Fraktionsanalyse sind in Volumprozenten beigefügt.)

Bezeichnung der Handelsprodukte	Siedepunkt	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
90prozentiges Benzol	82°	30	65	90	—	—	—	—	—	—	—
50 „ „	88°	—	13	54	74	90	—	—	—	—	—
Toluol	100°	—	—	—	56	90	—	—	—	—	—
Carburierungsnaphta	108°	—	—	—	1	35	71	84	97	—	—
Auflösungsnaphta	110°	—	—	—	—	17	57	71	90	—	—
Brennnaphta	138°	—	—	—	—	—	—	—	30	71,5	89

Nach *Häussermann* ergeben 100 T. bei folgenden Temperaturen:

Handelsprodukt	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°	135°	140°	145°	150°	170°	180°
50proz. Benzol	20	72	84	90	95	98	—	—	—	—	—	—	—
90 „ „	0	5	30	50	64	81	94	—	—	—	—	—	—
Auflösungs-Naphta (Fleckenwasser)	—	—	—	—	—	—	—	6	48	72	85	92	95

Bei Fraktionierung in Kolonnenapparaten erhält man aus 100 T. 50proz. Benzols:

5 T. Vorlauf (Sp. 50—79°)	18 T. Toluol
45 T. Benzol	6 T. Zwischenpr. (Sp. 113—136°)
6 T. Zwischenprodukte (Siedep. 83—110°)	4 T. Xylol
	15 T. Rückstand.

Das 90proz. Benzol liefert 6—7 T. Vorlauf, 65—70% Benzol und entsprechend weniger Toluol.

Es kommen jetzt Benzole bis zu chemischer Reinheit im Handel vor; eine doppelte Fraktionierung mit dazwischen eingeschalteter nochmaliger Waschung durch Schwefelsäure liefert ein den höchsten Ansprüchen der Farbenfabrikanten entsprechendes Produkt. Schwieriger ist, wegen der Anwesenheit gleich hochsiedender Olefine und Paraffine, die Reinigung von Toluol und noch mehr von Xylol.

In statistischer Hinsicht sei nach *Caro* angeführt, dass 1890 England und Schottland noch etwa ⅔ der Gesamtmenge geliefert

haben. Die Produktion von Handelsbenzolen und Toluol berechne sich auf etwa 7½ Mill. Kilogr. für England, auf 1½ Mill. Kilogr. für Deutschland und auf die gleiche Menge für Frankreich, Belgien, Holland und Oesterreich. Zu diesen aus Gasteer gewonnenen Mengen kommen noch über 1 Mill. Kilogr. aus den englischen Carbonisierungswerken (die minderwertige Kohle oder Kohlenabfall im Retortenbetrieb destillieren) und bereits rund 2 Millionen Kilogramm aus den deutschen Kokereien.

Verwendung finden Benzol, Toluol und Xylol in den Farbenfabriken. Benzol hat auch Bedeutung als Lösungsmittel für Fette, Oele (Flekenwasser!), dann für Harz, Kautschuk etc., wird auch als Carburierungsmittel für Leuchtgas und Luft empfohlen (vgl. pag. 936).

Zum Schlusse sei (nach *Lunge*) ein synoptisches Schema der Destillation des Steinkohlenteers gegeben (als Beispiel einer möglichen Verarbeitungsweise!).

Schema der Steinkohlenteerdestillation.

Entwässerung Ammoniakwasser.

Destillation.

I. Fraktion bis 170° { Ammoniakwasser / Vorlauf. Rektifiziert in Benzolblase.

1. Produkt bis 110°, chemisch gewaschen, mit Dampf destilliert, giebt a) } 90prozent. Benzol.
 b) Schwaches Benzol, geht zu I, 2.
2. Produkt bis 140°, behandelt wie 1., giebt
 a) Erste Fraktion . . . } 90prozent. Benzol.
 b) Zweite Fraktion . . . 50prozent. Benzol.
 c) Dritte Fraktion, wird wieder destilliert.
 d) Vierte Fraktion . . . } Auflösungsnaphta.
3. Produkt bis 170°, behandelt wie 1 und 2, giebt } Auflösungsnaphta.
 a) Erste Fraktion . . . } Auflösungsnaphta.
 b) Zweite Fraktion . . . Brennnaphta.
 c) Rückstand in der Blase geht zu II.

II. Fraktion von 170—230° = Mittelöl. Gewaschen mit Natronlauge, giebt

1. Oel, destilliert in Leichtölblasen giebt
 a) Destillat bis 170°, geht zu I, 3.
 b) Destillat bis 230°, giebt . Naphtalin.
 c) Rückstand, geht zu III.
2. Lauge, zersetzt mit einer Mineralsäure, giebt
 a) Wässerige Lösung von Natronsalzen
 b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt

und giebt α) Carbolsäure.
β) Abfallöle, gehen zu II zurück.

III. Fraktion, von 230—270° = Schweröl (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet), kann auf Carbolsäure und Naphtalin behandelt werden;
gewöhnlich nur verwendet als Kreosotöl zum
zuweilen geschieden in a) Imprägnieren.
b) Schmieröl.

IV. Fraktion. Anthracenöl. Wird filtriert oder kalt gepresst, giebt
1. Oele, werden destilliert und geben
a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV, 2.
b) flüssiges Destillat, geht zu IIIb oder wird von Neuem destilliert.
c) Rückstand von Pech, Koks u. dgl.
2. Rückstand, wird heiss gepresst und giebt
a) Oele, behandelt wie IV, 1.
b) Rohanthracen, wird mit Naphta etc. gewaschen und giebt
α) Festen Rückstand Anthracen.
β) Lösung, wird destilliert und giebt
aa) Destillatnaphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt
bb) Rückstand, bestehend aus Phenanthren etc., wird verbrannt zu . Lampenschwarz.

V. Pech. Benutzt als solches zu Briquettes oder Firnissen etc. Pech.
Eventuell destilliert, giebt
1. Rohanthracen, behandelt wie IV, 2.
2. Schmieröl, geht zu III, resp. III, b.
3. Rückstand Koks.

Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie. Haben wir bisher die Scheidung der für die Farbenindustrie wichtigen Teerbestandteile besprochen, so haben wir uns nun zur Darstellung der Zwischenprodukte zu wenden, d. h. zu sehen in welcher Weise aus diesen Ausgangsmaterialien die zur Erzeugung der Farbstoffe erforderlichen Derivate hergestellt werden.

1. Nitro- und Amidoderivate. Betrachten wir zunächst — natürlich nur ganz kurz — die Herstellung der Nitro- und Amidoderivate. Durch Behandeln von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten wir das Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ (als Mirbanöl in der Parfümerie an Stelle von Bittermandelöl schon lange im

Gebrauch), analog aus Toluol Nitrotoluol. Während beim Benzol nur ein Nitrobenzol sich bilden kann, entstehen beim Toluol deren drei: Ortho-, Meta- und Paranitrotoluol, die Metaverbindung freilich nur in sehr geringer Menge. Von den beiden Hauptprodukten (dem „technischen Nitrotoluol") ist die Paraverbindung fest, die Orthoverbindung flüssig (sie werden in neuerer Zeit getrennt). Die Xylole liefern analog Nitroxylole etc. Die Nitrierung findet statt in gusseisernen Cylindern mit Rührwerken und Aussenkühlung; in die Cylinder fliesst das Säuregemisch aus Steinguttöpfen ein. — Nitriert man Naphtalin, so erhält man nur das eine der beiden möglichen Isomeren, das α-Nitronaphtalin.

Diese Nitroderivate dienen zur Herstellung der Amidoderivate, in die sie durch Reduktion übergeführt werden; Nitrobenzol z. B. liefert Amidobenzol d. h. Anilin, $C_6H_5.NH_2$. Im Grossen wird diese Reduktion in der Weise ausgeführt, dass man das Nitrobenzol zu einem Gemisch von gemahlenen Eisengussspähnen und Salzsäure fliessen lässt. (Es genügen auf 100 T. Nitrobenzol und ca. 100 T. Eisen 5 T. Salzsäure, also beträchtlich weniger als aus der Gleichung

$$3Fe + 6HCl = 3FeCl^2 + 6H$$

sich berechnen würde; das Eisenchlorür setzt sich mit Nitrobenzol in Anilin und basisches Eisenchlorid um, das durch Eisen wieder in Eisenchlorür und Eisenoxydul gespalten wird und so den Prozess weiter führt.) Aus dem Orthonitrotoluol erhält man das flüssige Orthotoluidin, aus dem Paranitrotoluol das feste Paratoluidin; das „technische Nitrotoluol" liefert sonach das Gemenge beider Toluidine. Aus den Nitroxylolen erhält man Xylidine, aus dem α-Nitronaphtalin das α-Naphtylamin.

„Die Anilinöle, die in den Handel kommen, sind Gemische aus Anilin und Toluidinen; früher wurden dieselben in der Weise erzeugt, dass man geeignete Mischungen von Toluol und Benzol nitrierte und dann reduzierte, heute werden häufig die einzelnen Basen von einander getrennt und dann erst für den beabsichtigten Zweck in den erforderlichen Mengenverhältnissen gemischt. Das „Anilin für Blau" ist reines Anilin. Das „Anilin für Rot" ist meist ein Gemisch aus beinahe molecularen Mengen von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin mit etwas Xylidin; Anilin und o-Toluidin sind in geringem Ueberschusse gegenüber dem p-Toluidin vorhanden. Als „Anilin für Safranin" werden häufig die Destillate (echappés) der Fuchsinschmelze angewandt, die ein Gemisch von Anilin und o-Toluidin sind.

Das „flüssige Toluidin“ ist ein wechselndes Gemisch von o- und p-Toluidin“. *(Julius.)*

Zwei weitere technisch verwendete Basen sind Benzidin und und o-Tolidin, die in folgender Weise erhalten werden. Reduziert man Nitrobenzol mit Zinkstaub und Natronlauge, so entsteht Azobenzol und daraus Hydrazobenzol:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NO_2 \\ C_6H_5.NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix}$$

Beim Behandeln mit Mineralsäuren liefert letzteres Diamidodiphenyl durch Umlagerung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

Es entsteht hauptsächlich das Paraderivat, in dem die Amidogruppen zur Bindungsstelle der Benzolreste in Parastellung stehen, das Benzidin; in untergeordneter Menge bildet sich auch Diphenylin (= o- p- Diamidodiphenyl), — Analog entstehen aus den Nitrotoluolen die Tolidine.

Wichtig ist dann auch die Einführung von Alkylen oder Phenyl in die Basen. Behandelt man z. B. Anilin unter Druck mit Chlormethyl oder besser mit Methylalkohol und Salzsäure, so entsteht Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)^2$, kurzweg „Methylanilin“ genannt (neben etwas Monomethylanilin $C_6H_5.NHCH_3$). Phenyl führt man z. B. ein durch Erhitzen von Anilin mit salzs. Anilin; es entsteht Salmiak und Phenylanilin, d. h. Diphenylamin:

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5NH_2.HCl = C_6H_5.NH.C_6H_5 + NH_4Cl.$$

Erhitzt man salzs. Xylidin mit Methylalkohol unter Druck, so entsteht, indem die Methylgruppe in den Benzolrest wandert, Cumidin $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ (und zwar wesentlich s-Pseudocumidin und Mesidin.)

Dass α-Naphtylamin (Schmelzp. 50°) aus α-Nitronaphtalin durch Reduktion erhalten wird, ist angegeben; zur Darstellung des β-Naphtylamins muss man einen andern Weg einschlagen. Man erhitzt β-Naphtol mit Ammoniak; es entsteht nach

$$C_{10}H_7.OH(\beta) + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2(\beta) + H_2O$$

das bei 112° schmelzende Amidoderivat.

2. Chlorderivate. Von Halogenderivaten kommen ausser den zum Alkylieren dienenden Alkylhaloiden hauptsächlich die in den Seitenketten gechlorten Derivate des Toluols in Betracht. Beim Ein-

leiten von Chlor in Toluol können die substituierenden Chloratome in die Phenylgruppe oder in die Seitenkette treten; im ersteren Falle entstehen gechlorte Toluole, im letzteren Falle Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$, Benzalchlorid $C_6H_5 . CHCl_2$ und Benzotrichlorid $C_6H_5 . CCl_3$. Jn die Seitenkette treten die Chloratome bei Behandlung von heissem Toluol mit Chlorgas.

Benzylchlorid und Benzalchlorid dienen zur Gewinnung von Benzaldehyd (Bittermandelöl, $C_6H_5 . CHO$). Dieses entsteht aus Benzylchlorid bei oxydierender Verseifung mit Bleinitrat oder Kupferoxyd; Benzalchlorid liefert Bittermandelöl bei einfacher Verseifung mit Aetzkalk. Kocht man Benzotrichlorid mit Wasser, so entsteht Benzoesäure, $C_6H_5 . COOH$.

Das Benzalchlorid und das Bittermandelöl können durch Einwirkung von essigs. Natrium, bezw. Essigsäureanhydrid in Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH = CH . COOH$, übergeführt werden.

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2CH_3 . COONa = C_6H_5CH{=}CH.COOH + 2NaCl + C_2H_4O_2$$
$$2C_6H_5 . CHO + (CH_3CO)^2O = 2C_6H_5CH = CH . COOH + H^2O.$$

Zu erwähnen ist dann noch die Chlorierung des Naphtalins. Behandelt man Naphtalin $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = CH \\ \quad\mid \\ CH = CH \end{array}\right.$ bei mässig hoher Temperatur mit Chlorgas, so entsteht durch Addition von vier Chloratomen das Naphtalintetrachlorid $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CHCl - CHCl \\ \qquad\quad\mid \\ CHCl - CHCl \end{array}\right.$; bei der Chlorierung in hoher Temperatur entstehen im Kern gechlorte Naphtalinadditionsprodukte. Das Tetrachlorid liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}\right.$, die durch Sublimation als Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\right\rangle O$ rein erhalten wird; aus den im Kern gechlorten Derivaten erhält man gechlorte Phtalsäuren. Auch durch direkte Oxydation von Naphtalin lässt sich Phtalsäure erhalten.

3. Sulfoderivate und Hydroxylderivate. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen entstehen Sulfosäuren, so z. B. aus Benzol C_6H_6 die Benzolsulfosäure $C_6H_5 . SO_3H$. Ist hierbei die Möglichkeit der Bildung verschiedener Produkte und verschiedener Isomeren gegeben, so hängt die

Bildung eines bestimmten, gewünschten Derivates, der Eintritt von einer oder mehreren Sulfogruppen von der Temperatur und der Konzentration der Schwefelsäure (gewöhnliche Schwefelsäure bis zu Anhydrid, vgl. Schwefelsäure!) ab. Die Sulfonierung erfolgt natürlich nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen, sondern auch bei den aromatischen Aminen, Phenolen etc.

Die Sulfosäuren finden z. T. direkte Verwendung, besonders die der Amine und Phenole, z. T. dienen sie zur Herstellung von Hydroxylderivaten unter Vermittlung der Alkalischmelze. Schmilzt man z. B. das Natriumsalz der Benzolmonosulfosäure mit Aetznatron, so entsteht Phenol, bezw. Phenolnatrium neben Natriumsulfit und Wasser:

$$C_6H_5.SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5ONa + SO_3Na_2 + H_2O;$$

m-Benzoldisulfosäure liefert analog Resorcin (m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$) das aus der Natriumverbindung durch Salzsäure geschieden und in Aether aufgenommen wird. (Das einzige in der Farbstofftechnik verwendete Trioxybenzol, das Pyrogallol $C_6H_3\begin{array}{l}/OH\ 1\\ -OH\ 2\\ \backslash OH\ 3\end{array}$ wird meist durch Gallussäure $C_6H_2\begin{array}{ll}OH & 1\\ /OH & 2\\ \backslash OH & 3\\ \backslash COOH & 5\end{array}$ ersetzt, die beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in dasselbe übergeht.)

Sulfoniert man Naphtalin, so können bei Eintritt von nur einer Sulfogruppe zwei Sulfosäuren sich bilden, die α-Säure

$$C_6H_4\begin{array}{l}/CH = CH\\ \quad\quad\quad\ \ |\\ \backslash C\ \ = CH\\ \quad \backslash SO_3H\end{array}$$ und die β-Säure $$C_6H_4\begin{array}{l}/CH = CH\\ \quad\quad\quad\ \ |\\ \backslash CH = C\\ \quad\quad\quad\ \ \backslash SO^3H\end{array}$$. Erstere entsteht in vorwiegender Menge bei Einwirkung konz. Schwefelsäure bei 80°, letztere als Hauptprodukt bei 180°; sie können durch die ungleiche Löslichkeit der Kalksalze getrennt werden (sättigt man mit Kalkmilch, so scheidet sich zuerst das β-Salz ab). Diese beiden Säuren dienen nun zur Darstellung von α- und β-Naphtol durch Alkalischmelze:

$$C_6H_4\begin{array}{l}/CH \quad = \quad CH\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad |\\ \backslash C(SO^3H) = CH\end{array}$$ liefert das α-Naphtol $$C_6H_4\begin{array}{l}/CH \quad = \quad CH\\ \quad\quad\quad\quad\quad\ |\\ \backslash C(OH) = CH\end{array},$$

dagegen entsteht aus $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown CH=C(SO^3H)\end{array}$ das β-Naphtol

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown CH=C-OH\end{array}.$$

Aus diesen Naphtolen erhält man durch Sulfonierung wieder Naphtolsulfosäuren, ebenso aus den Naphtylaminen die Naphtylaminsulfosäuren; ebenso existieren natürlich Di-, Trisulfosäuren etc. Die Formeln und Lagerungsverhältnisse dieser zahlreichen Säuren sollen, wo erforderlich, später mitgeteilt werden. Bei diesen Angaben beziehen sich dann die Stellungsindices auf das Naphtalinschema

$$\begin{array}{ccccccccc} 7 & & 8 & & & & 1 & & 2 \\ CH & = & CH & - & C & - & CH & = & CH \\ | & & & & \| & & & & | \\ CH & = & CH & - & C & = & CH & = & CH \\ 6 & & 5 & & & & 4 & & 3 \end{array}$$

, in denen 1; 4; 5; 8 α-Stellungen, 2; 3; 6; 7 β-Stellungen sind. Die Stellung der Hydroxyl- bezw. Amidogruppe soll immer durch den ersten Index bezeichnet werden. Es wird also mit 1,4 Naphtylaminsulfosäure

eine α-Naphtylaminsulfosäure $C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2(\alpha) \\ \diagdown SO_3H(\alpha)\end{array}$ und zwar die Säure

$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2(1) \\ \diagdown SO_3H(4)\end{array}.\ \text{d. h.}\ \begin{array}{ccccccc} & & & & NH_2 & & \\ CH & = & CH - C & - & C & = & CH \\ | & & \| & & & & | \\ CH & = & CH - C & - & C & = & CH \\ & & & & SO_3H & & \end{array}$$

bezeichnet werden.

Von sonstigen Bildungsweisen dieser Säuren seien angeführt: Die erwähnte 1,4 Naphtylaminsulfosäure (Naphtionsäure) entsteht auch aus Nitronaphtalin und Ammoniumsulfit, durch gleichzeitige Reduktion und Sulfonierung. Die 1,8 Naphtylaminsulfosäure entsteht durch Reduktion der entsprechenden Nitrosulfosäure. Die β-Naphtylaminsulfosäuren sind auch durch Erhitzen der β-Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak zu erhalten. Umgekehrt lässt sich die 1,4 Naphtolsulfosäure (Säure von *Nevile* und *Winther*) aus der Naphtionsäure (s. o.) dadurch erhalten, dass man diese diazotiert und die entstehende Di-

azonaphtalinsulfosäure mit Wasser oder Säure kocht; es entsteht unter Entweichen von Stickstoff die *Nevile-Winther*'sche Säure:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH_2(1)\\ \\ SO^3H(4)\end{array}\right. + NaNO^2 + HCl = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N_2\\ \mid\\ SO_3\end{array}\right. + NaCl + H^2O\,;$$

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N_2\\ \mid\\ SO_3\end{array}\right. + H_2O = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}OH\ \ (1)\\ \\ SO^3H(4)\end{array}\right. + N_2\,.$$

Aus β-Naphtol und konz. Schwefelsäure entsteht zunächst bei gewöhnlicher Temperatur β-Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_7.O.SO_3H$; beim Erwärmen geht diese in Naphtolsulfosäuren über.

Von den Sulfosäuren des Naphtols, die eine Hydroxyl- und eine Sulfogruppe in der Stellung 1,8 enthalten, leiten sich den Lactonen entsprechende Anhydride, die Sultone ab. Das Naphtsulton $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}O\ \ (1)\\ \mid\\ SO_2(8)\end{array}\right.$ entsteht auch durch Zersetzung der Diazoverbindung der 1,8 Naphtylaminsulfosäure. Auch die Derivate dieser 1,8 Naphtylaminsulfosäure zeigen Neigung zur Wasserabspaltung unter Bildung von Sultamen, z. B. 1,8 Naphtsultam- 2,4 disulfosäure $(HSO_3)^2C_{10}H_4\left\langle\begin{array}{l}SO_2\\ \mid\\ NH\end{array}\right.$.

Von den Sulfoderivaten des Anilins sei nur die wichtigste, die beim Sulfonieren von Anilin mit rauchender Schwefelsäure bei 180° entstehende p-Verbindung, die Sulfanilsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\ \ (1)\\ \\ SO_3H(4)\end{array}\right.$ erwähnt; sie entsteht auch nach *Nevile* u. *Winther* beim Erhitzen von saurem Anilinsulfat auf 220°:

$$C_6H_5NH_2.H_2SO_4 = C_6H_4(NH_2)(SO_3H) + H_2O.$$

Dann sei noch der unter Umständen beim Sulfonieren eintretenden Sulfonbildung gedacht: Erhitzt man Benzidin (s. o.) mit rauchender Schwefelsäure auf 100°, so entsteht Benzidinsulfon $SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3(NH_2)\\ \mid\\ C_6H_3(NH_2)\end{array}\right.$, resp. bei Temperatursteigerung auf 150° Benzidinsulfondisulfosäure $SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_2(NH_2)(SO_3H)\\ \mid\\ C_6H_2(NH_2)(SO_3H)\end{array}\right.$.

4. Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure.

Hier wäre kurz zu berühren die Darstellung der Diazoverbindungen, der Hydrazine und der Nitrosoverbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Natriumnitrit und Salzsäure, auf das Salz eines primären aromatischen Monamins entstehen die Diazohaloide, bei Anwendung von salzs. Anilin z. B. das Diazobenzolchlorid:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5 . N_2 . Cl + NaCl + H_2O.$$

(Ich wähle, da es nicht nötig ist, hier zwischen der Formulierung dieser Verbindungen als Diazo- oder Diazoniumverbindungen zu entscheiden, die Schreibweise $—N_2—$ für die aus den beiden Stickstoffatomen bestehende, zusammengehörige Gruppe, wobei sich der geneigte Leser $—N_2—$ als $—N = N—$ oder $\overset{—N—}{\underset{N}{|||}}$ interpretieren mag.)

Die Sulfanilsäure z. B. liefert analog die Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N^2 \\ | \\ \diagdown SO^3\end{matrix}$. Diese für die Darstellung der Azofarbstoffe wichtigen Verbindungen werden gewöhnlich nicht für sich abgeschieden, da ihre so erhaltene Lösung ohne Weiteres reaktionsfähig ist und sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kuppelt, wie gezeigt werden soll. Mit ihrer Hilfe erzeugt man auch die für die Fabrikation der Induline, Safranine, Diazofarbstoffe etc. erforderlichen Amidoazokörper; durch Einwirkung von Anilin auf Diazobenzolchlorid entsteht z. B. Diazoamidobenzol $C_6H_5 . N_2 . NHC_6H_5$ nach

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5.$$

Dasselbe bildet sich auch bei Einwirkung von Nitrit auf ein Gemisch von Anilin und salzs. Anilin:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 . HCl + NaNO_2 = C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + NaCl + 2H_2O.$$

Erwärmt man nun dies Diazoamidobenzol bei Gegenwart von Anilin und salzs. Anilin auf mässige Temperatur, so lagert es sich in Amidoazobenzol $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4NH_2$ um.

Von Hydrazinen sind Phenylhydrazin und die Phenylhydrazinsulfosäure zu erwähnen. Trägt man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfit Diazobenzolnitrat ein, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei von benzolazosulfonsaurem Kalium $C_6H_5 . N_2 . SO_3K$, das durch saures Monokaliumsulfit zu farb-

losem phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium reduziert wird:

$$C_6H_5 . N_2 . SO_3K + SO_3HK + H_2O = C_6H_5 . NH . NH . SO_3K + SO_4HK.$$

Kocht man dieses mit konz. Salzsäure, so entsteht neben Monokaliumsulfat salzs. Phenylhydrazin, aus dem durch Alkali freies Phenylhydrazin geschieden werden kann:

$$C_6H_5 . NH . NH . SO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5NH . NH_2 . HCl + SO_4HK.$$

Während das Phenylhydrazin in grossem Massstabe in der Fabrikation des Antipyrins verbraucht wird, findet die durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Phenylhydrazin entstehende Phenylhydrazin-p-sulfosäure $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H$ in der Farbstoffindustrie zur Darstellung des Tartrazins Anwendung.

Trägt man eine wässerige Nitritlösung in eine kaltgehaltene salzs. Lösung von Dimethylanilin ein, so entsteht das salzs. p-Nitrosodimethylanilin $NO . C_6H_4 . N(CH_3)_2 . HCl$, der älteste und technisch wichtigste Repräsentant der aromatischen Nitrosokörper, der zur Fabrikation von Methylenblau, Indophenol etc. Anwendung findet. Auch homologe und andre Nitrosoverbindungen haben Eingang gefunden.

Teerfarbstoffe.

Allgemeines. Gehen wir nun zur Besprechung der aus Teerprodukten hergestellten Farbstoffe über, so ist zunächst einiges Allgemeine anzuführen.

Die Kohlenwasserstoffe, von denen in letzter Linie die Teerfarbstoffe sich ableiten, sind im Allgemeinen farblos, doch sind auch hier in neuerer Zeit einige Ausnahmen beobachtet worden, die beweisen, dass hochkondensierte Farbstoffe gefärbt sein können. Erhitzt man Fluoren (= Diphenylmethan, $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ \;| \qquad\; CH_2 \\ C_6H_4\diagup \end{array}$) mit Bleioxyd, so entsteht das Bifluoren (= Bidiphenylenäthylen, $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \qquad\quad \diagup C_6H_4 \\ \;| \qquad\; C = C \qquad | \\ C_6H_4\diagup \qquad\quad \diagdown C_6H_4 \end{array}$), das schöne rote Nadeln bildet; analog liefert Acenaphten (1,8. Aethylennaphtalin, $C_{10}H_6\begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$) das Acenaphtylen $C_{10}H_6\begin{array}{l} \diagup CH \\ \quad \| \\ \diagdown CH \end{array}$,

gelbe Tafeln. Auch das natürlich vorkommende Carotin ist gelb gefärbt. Im Allgemeinen enthalten aber die gefärbten Körper noch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel.

Wir können jetzt mit Bestimmtheit behaupten, dass das Gefärbtsein der chemischen Körper, d. h. ihre Fähigkeit einzelne Teile des in sie eindringenden Lichtes zu absorbieren, aufs Innigste mit ihrer chemischen Konstitution zusammenhängt. Auf diesen Umstand haben zuerst *Graebe* und *Liebermann* (1867) hingewiesen und *O. N. Witt* hat (1876) eine Theorie darüber aufgestellt.

Es ist nach *Witt* die Fähigkeit eines aromatischen Kohlenwasserstoffs gefärbte Derivate zu liefern, bedingt durch die Anwesenheit einer bestimmten Atomgruppe, die er als farbgebende Gruppe oder Chromophor bezeichnet. Tritt in das farblose Benzol die Nitrogruppe ein- oder mehrmal ein, so erhalten wir Nitro-, Di-, Trinitrobenzol etc., verbindet die Azogruppe zwei Benzolmolecule zu Azobenzol, so erhalten wir ebenfalls gefärbte Körper. Solche Verbindungen sind aber noch keine Farbstoffe, sie besitzen keine Affinität zur Faser; sie sind nur Chromogene, Farbstofferzeuger; erst durch den Eintritt einer salzbildenden Gruppe werden sie zum Farbstoff, Trinitrobenzol z. B. durch den Eintritt von Hydroxyl zur Pikrinsäure (Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$), Azobenzol durch die Einfügung der Amidogruppe zu Anilingelb (Amidoazobenzol, $C_6H_5—N=N—C_6H_4.NH_2$).

Ist sonach die Anwesenheit einer chromophoren und einer salzbildenden Gruppe für das Zustandekommen eines Farbstoffes erforderlich, so ist doch nicht etwa umgekehrt jeder aromatische Körper, der diese beiden enthält, ein Farbstoff. Alizarin, eines der Dioxyanthrachinone, ist ein Farbstoff, seine Isomeren nicht; hier kommts, wie gezeigt werden soll, auf die Stellung der Hydroxylgruppen an. Pikrinsäure und Anilingelb sind im Vergleich mit ihren Salzen schwach gefärbt; es übt hier das Chromophor seinen Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen aus. *Witt* nennt die beiden Gruppen —OH und $—NH_2$ auxochrome Gruppen. Es können auch andere salzbildende Gruppen in Farbstoffen vorkommen, —COOH und $—SO_3H$; diese sind jedoch nicht auxochrom. Ihr Zweck scheint ausser in der Aufgabe, die Löslichkeit der Farbstoffe zu erleichtern, d. h. die saueren Eigenschaften zu steigern, nach *Nietzki* noch darin zu bestehen, die Vereinigungsfähigkeit mit der Faser zu fördern, bezw. zu ermöglichen. Ferner darf die auxochrome Gruppe nicht dem Chromophor chemisch entgegengesetzt wirken: Trinitrobenzol liefert bei Einführung

von Hydroxyl den Farbstoff Pikrinsäure; führt man statt seiner die Amidogruppe ein, so entsteht das zwar orangerot gefärbte, aber als Farbstoff unbrauchbare Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Die Güte, die Dauerhaftigkeit der Färbungen gewisser Farbstoffe wird beeinflusst von der Stellung der auxochromen Gruppe zum Chromophor, bezw. auch zu einer zweiten auxochromen Gruppe in Molecul; die benachbarte oder Orthostellung erscheint als die bevorzugte.

Betrachten wir nun (im Anschlusse an *Nietzki*'s Chemie der organischen Farbstoffe, der wir auch bezüglich der Einteilung und Auswahl der Farbstoffe folgen werden) die Chromophore etwas näher!

Die meisten chromophoren Gruppen sind mehrwertig; einwertig ist nur die Nitrogruppe. „Diese ist aber für sich allein kaum im Stande einen Kohlenwasserstoff zu färben. Es ist dazu die Gegenwart eines salzbildenden Radicals nötig, welches vielleicht mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse meist, wenn ein mehrwertiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche untereinander nicht in Verbindung stehen, wie dies z. B. bei den einfachen Ketonen der Fall ist, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie bei ringförmig konstituierten einfachen Ketonen (z. B. Diphenylenketon oder Xanthon) Färbung vorliegt. Das Azobenzol bildet in dieser Beziehung eine scheinbare Ausnahme."

Die Ketongruppe, $C=O$, ist, besonders doppelt vorkommend, eines der wichtigsten Chromophore, wobei das Sauerstoffatom durch andere zweiwertige Atome und Gruppen ersetzt sein kann. „Es entstehen dann die Gruppen $C=S$ und $C=N-$, bei welchen die chromophoren Eigenschaften noch erheblich gesteigert sind. So sind z. B. die Derivate der meisten einfachen Ketone ungefärbt, die der Thioketone, Ketonimide und Hydrazone gefärbt."

Dem Typus der Doppelketone (Ortho- und Parachinone) lässt sich eine ganze Reihe von Farbstoffen unterordnen. Wir haben an das

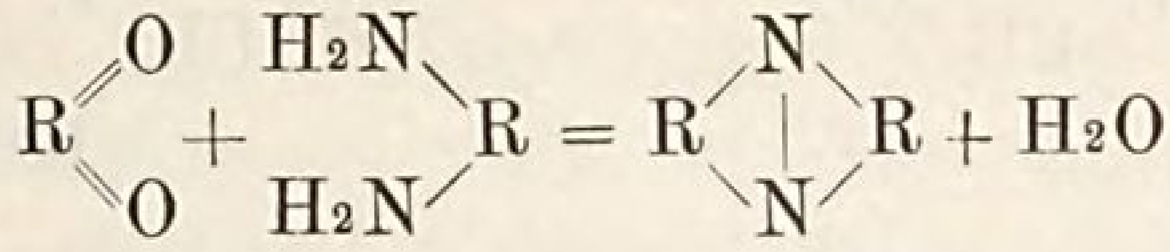
Chinon $C_6H_4O_2$ resp. $O=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C=O$ anschliessend Indamin

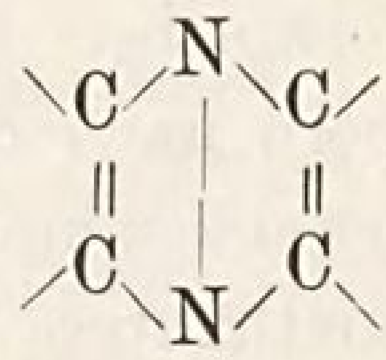
$NH=C_6H_4=N.C_6H_4NH_2$, Indophenol $O=C_6H_4=N.C_6H_4NH_2$, Rosanilin und Rosolsäure $NH=C_6H_4=C=(C_6H_4NH_2)_2$ und $O=C_6H_4=C=(C_6H_4OH)_2$.

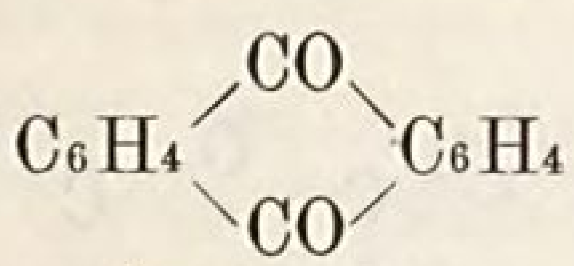
„Analog den Parachinonen sind die Orthochinone, z. B. das β-Naphtochinon, das Phenanthrenchinon etc. konstituiert; diese bilden

aber wieder den Uebergang zu einer Reihe von Körpern, die sich in mancher Hinsicht den Parachinonen an die Seite stellen, den A z i n e n".

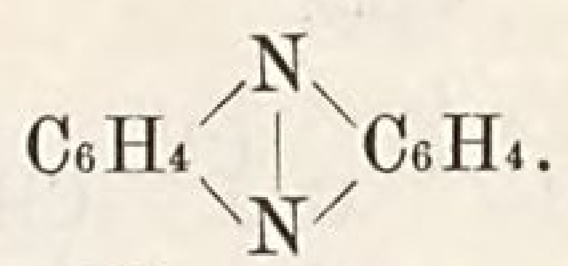
Durch Einwirkung von Orthochinonen auf Orthodiamine nach



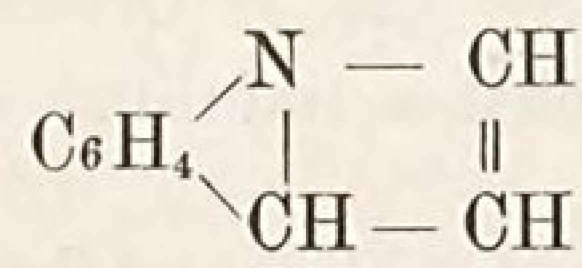
wird nämlich ein neuer, sechsgliederiger Ring  gebildet, der sich dem Parachinonring vergleichen lässt:

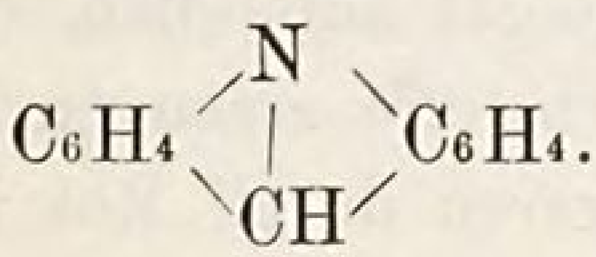


Anthrachinon

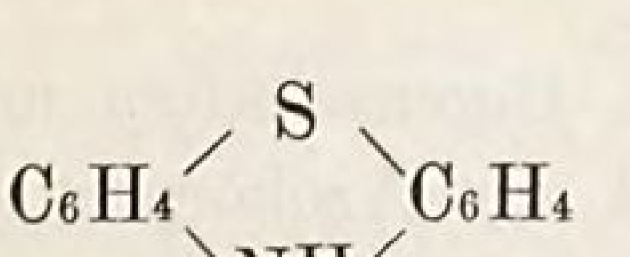


Phenazin

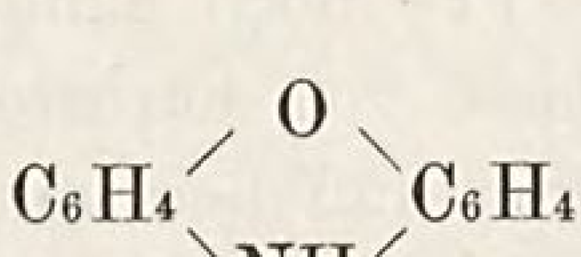
Diesen Azinen sind verwandt C h i n o l i n  und

A c r i d i n:  „Hier ist nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten, und wohl darum die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt, als in den vorigen.

Aehnliche mehrgliedrige Ringe entstehen, wenn ein zweiwertiges Radical, wie Sauerstoff, Schwefel oder die Imidogruppe zwischen die beiden Benzolkerne substituierter Diphenylamine in Orthostellung zum Stickstoff tritt, z. B.

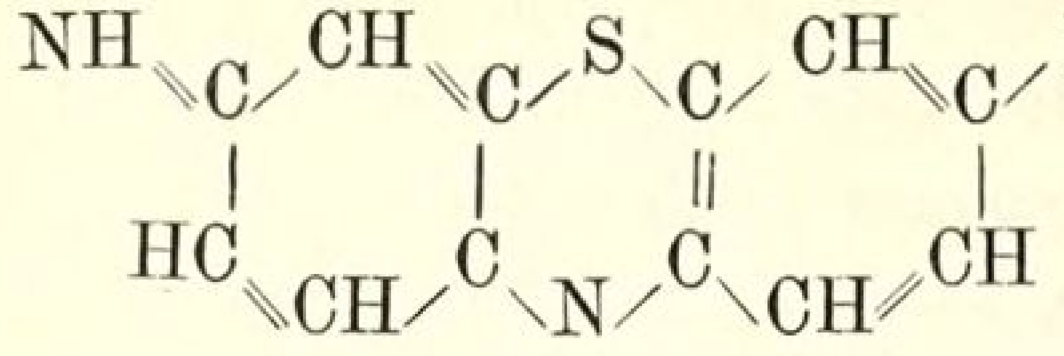


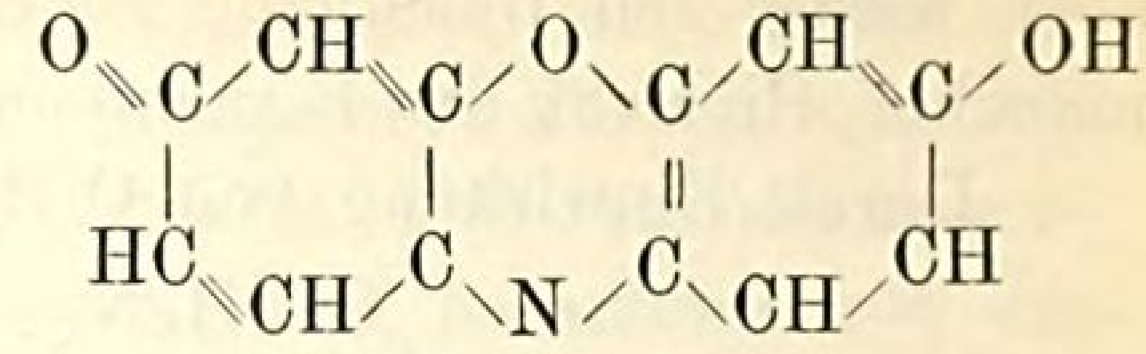
Tiodiphenylamin



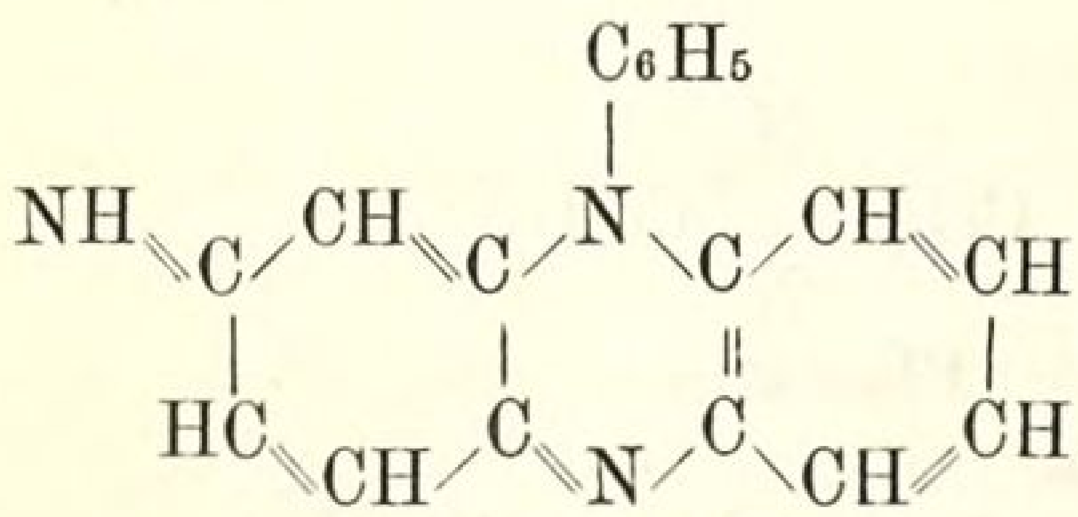
Phenoxazin.

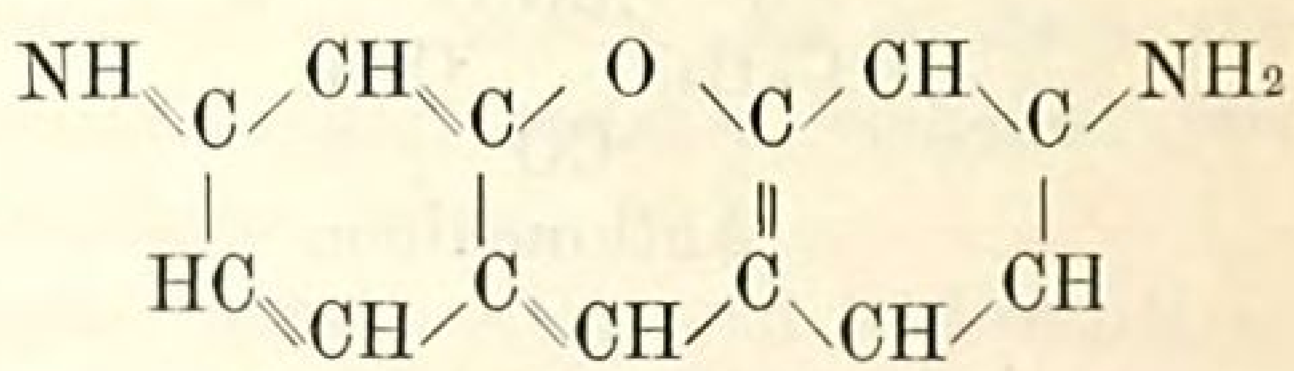
Derartige Ringe wirken aber nicht als Chromophor, denn sie lassen sich nicht ohne Sprengung hydrieren. Ihre p-Oxy- und Amidoderivate sind jedoch die Leukoverbindungen wichtiger Farbstoffe, der O x a z o n e und T h i a z i n e (T h i o n i n e), welche analog den Indaminen und Indophenolen einen Parachinonrest enthalten und sich von diesen nur durch das Vorhandensein des in der Orthoverbindung befindlichen zweiwertigen Radicals unterscheiden". Beispiele hiefür sind:


Thionin


Resorufin.

„Als zweiwertiges Radical könnte in sonst ganz analog konstituierten Körpern auch die freie oder substituierte Imidgruppe, an Stelle des tertiär gebundenen Stickstoffs der dreiwertige Methanrest $\equiv$CH oder Phenylmethanrest $\equiv$C—C_6H_5 stehen, wie folgende Beispiele zeigen“.


Einfachstes Indulin.


Einfachstes Pyronin.

„Es lässt sich im Allgemeinen die Regel aufstellen, dass die einfachsten Chromophore zunächst gelbe Farbstoffe erzeugen und dass die Farbe erst bei den stärkeren und komplexeren durch Rot in Blau etc. übergeht. So sind z. B. alle wahren Chinolin- und Acridinfarbstoffe gelb gefärbt, während bei den Azinen nur die einfachsten Repräsentanten diese Farbe zeigen, die dann auch durch den Eintritt salzbildender Gruppen in Rot bis Blau übergeht“.

Dies bezüglich der wichtigeren Chromophore, die, wie gezeigt, mehr oder weniger dem Chinontypus entsprechen; nur über die Azofarbstoffe noch einige Worte!

„Eine Klasse von Farbstoffen, deren Eigenschaften mit Bezug auf ihre Konstitution auffallen müssen, sind die Azokörper, speziell aber ihr einfachster Repräsentant, das Azobenzol. Während wir durch Substitution eines einzelnen Wasserstoffs in einem Benzolring, selbst wenn zwei solcher Ringe durch ein zweiwertiges Radical verkettet werden, wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten, ist das Azobenzol eine intensiv gefärbte Verbindung und ein starkes Chromogen. Es liesse dieses an sich fast die Vermutung aufkommen, dass dem Azobenzol nicht in allen Reaktionen die einfache Konstitutionsformel
$C_6H_5 - N = N - C_6H_5$ zukommt“. „Die substituierten Azokörper, die eigentlichen Azofarbstoffe lassen sich auf Grund ihrer Tautomerie mit den Hydrazonen, unschwer dem Chinontypus einreihen.“

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$ $\quad$ $C_6H_5 . NH . N = C_6H_4 = O$
Oxyazobenzol = Benzochinonphenylhydrazon.

Wie wir eben gesehen, lassen sich wohl alle Farbstoffe (vorderhand mit Ausnahme der Nitrofarbstoffe) auf den Chinontypus zurückführen, und ähnlich wie Chinon durch Reduktion sich in farbloses, leicht durch Oxydation wieder in Chinon zurückzuverwandelndes Hydrochinon überführen lässt, enstsprechen diesen Farbstoffen durch Reduktion unter Aufnahme von H_2 entstehende Leukoverbindungen, die an sich farblos, durch Oxydation leicht wieder in die Farbstoffe zurückverwandelt werden können. Eine Ausnahme bilden die Nitrofarbstoffe, die durch Reduktion in die beständigen Amidoverbindungen übergehen. Auch die Azoverbindungen werden (an der Stelle der doppelten Stickstoffverbindung) in der Regel in zwei Amidoverbindungen zerlegt, Amidoazobenzol $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NH_2$ z. B. in Anilin $C_6H_5NH_2$ und p-Phenylendiamin $NH_2 . C_6H_4 . NH_2$; doch entstehen unter Umständen auch dem Hydrazobenzol $C_6H_5 . NH — NH . C_6H_5$ entsprechende Leukoverbindungen, die dann äusserst leicht wieder zum Farbstoff rückoxydiert werden.

Wir gehen nun nach dieser Einleitung zur Besprechung der Teerfarbstoffe selbst über, die wir mit *Nietzki* in folgende Gruppen einteilen:

I. Nitrokörper.
II. Azokörper.
III. Hydrazofarbstoffe.
IV. Oxychinone u. Chinonoxime.
V. Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe.
VI. Chinonimidfarbstoffe.
VII. Anilinschwarz.
VIII. Chinolin- u. Acridinfarbstoffe.
IX. Thiazolfarbstoffe.
X. Oxyketone und Xanthone.
XI. Indigofarbstoffe.

Dass aus den einzelnen Gruppen nur charakteristische Beispiele herausgegriffen werden können, versteht sich wohl von selbst bei der grossen Anzahl von Farbstoffen; die neueste „tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe“ von *Schultz* und *Julius* (1891) weist deren 392 auf, doch steigt ihre Zahl fast täglich!

I. Nitrokörper. Als Nitrofarbstoffe mit dem Chromophor $—NO_2$, finden Verwendung hauptsächlich nitrierte Phenole; die Nitrogruppe wirkt als säurebildendes Chromophor und verstärkt den sauren Charakter des Hydroxyls dieser Phenole; von den Nitrophenolen sind die am stärksten gefärbt, in denen Nitro- und Hydroxylgruppe in der Orthostellung stehen; besonders in Form ihrer Salze sind sie stark gefärbt. Durch Eintritt mehrerer Nitrogruppen liefern

sogar schwache Basen (z. B. Diphenylamin) Substitutionsprodukte mit sauren Eigenschaften.

Der älteste hierher gehörige Farbstoff, wohl der älteste Teerfarbstoff überhaupt ist die Pikrinsäure (Trinitrophenol, 2, 4, 6, 1 $C_6H_2(NO_2)_3OH$), entstehend durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und andere organische Stoffe (wurde schon im vorigen Jahrhundert aus Harzen und Indigo gewonnen), technisch hergestellt durch Erhitzen von Phenolsulfosäure mit konz. Salpetersäure (vgl. pag. 898, wo auch die Verwendung der Pikrinsäure zu Sprengzwecken besprochen!). Bildet schwefelgelbe Blättchen von bitterem Geschmack, giftig; färbt Wolle und Seide im sauren Bade grünstichig gelb und findet trotz Unechtheit der Färbungen starke Verwendung namentlich in der Seidenfärberei.

An die Pikrinsäure ist hier anzuschliessen die Isopurpursäure $C_8H_5N_5O_6$. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das Kaliumsalz, das bei Umsetzung mit Salmiak das Ammoniumsalz liefert; letzteres, Seide und Wolle rotbraun färbend, fand eine Zeit lang als Grénat soluble Anwendung.

Von sonstigen technisch verwendeten Nitrophenolen sind noch zu erwähnen das Dinitronaphtol (Martiusgelb, Naphtolgelb) $C_{10}H_5(NO_2)_2OH(\alpha)$; $\overset{1}{OH}, \overset{2}{NO_2}, \overset{4}{NO_2}$, früher aus α-Diazonaphtalin und verdünnter Salpetersäure, jetzt durch Behandeln der α-Naphtoldisulfosäure (1 : 2 : 4) mit Salpetersäure erhalten, dann die Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)\alpha SO_3H$; $\overset{1}{OH}, \overset{2}{NO_2}, \overset{4}{NO_2}, \overset{7}{SO_3H}$, aus α-Naphtoltrisulfosäure (1 : 2 : 4 : 7) durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellt. Das Naphtolgelb kommt meist als Natronsalz, das Naphtolgelb S als Kaliumsalz in den Handel. Färben Wolle und Seide schön goldgelb.

Schliesslich ist anzuführen das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin entstehende Hexanitrodiphenylamin $(NO_2)_3C_6H_2 . NH . C_6H_2(NO_2)_3$, dessen Natriumsalz (mit —NNa—) als Aurantia früher zum Färben von Wolle und Seide, jetzt noch zum Färben von Leder benutzt wird.

II. Azokörper. Dass in den Azofarbstoffen als Chromophor $—N = N—$, zwei Kohlenwasserstoffreste verkettend, enthalten, ist bereits früher erwähnt. Durch Eintreten dieser Azogruppe entstehen gefärbte Körper, z. B. Azobenzol $C_6H_5 . N = N . C_6H_5$; diese sind jedoch noch keine eigentlichen Farbstoffe, sondern erst durch den Ein-

tritt von salzbildenden Hydroxyl- oder Amidogruppen entstehen Farbstoffe sauren oder basischen Charakters: Oxyazobenzol und Amidoazobenzol $C_6H_5.N{=}N.C_4H_4.OH$ und $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH^2$.

Man kann (vgl. oben) die hierbei entstehenden Verbindungen als nach dem Chinontypus gebildet betrachten, z. B.

$$C_6H_5NH - N = C_6H_4 = O \text{ und } C_6H_5.NH - N = C_6H_4 = NH.$$

Das gleiche Produkt wird z. B. erhalten durch Kombination von Diazobenzolchlorid und α-Naphtol:

$$C_6H_5.N = N.Cl + C_{10}H_7OH = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6OH + HCl$$

und durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtochinon:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O} = C_6H_5.NH.N = C_{10}H_6 = O + H_2O.$$

Doch seien im Texte die älteren Formeln (mit $-N = N-$) beibehalten! Es werden technisch die Farbstoffe, wie gezeigt werden soll, durch Kuppelung von Diazochloriden mit Aminen oder Phenolen, also der ersten der beiden Reaktionen entsprechend dargestellt.

Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Farben äussert sich *Nietzki* in folgender Weise: Den einfachsten Azokörpern kommt, wie den einfachst konstituierten Farbstoffen überhaupt, die gelbe Farbe zu. Einerseits durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff in Molecul nimmt die Nuance an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Rot in Violett, in andern Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen in Molecul (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden. — Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolpruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rote, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe. — Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxyls $- OCH_3$) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Farbe veranlassen. — Ebenso spielt die relative Stellung der chromophoren Gruppe eine bedeutende Rolle. Der Körper

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{_2(HSO_3)\diagdown}{(\beta)HO\diagup}C_{10}H_4 - N_2 - C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup(SO_3H)_2}{\diagdown OH(\beta)}$$

ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, rot dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen. — Die Regel, dass die Nuance mit der Vergrösserung des

Moleculs an Tiefe zunimmt, ist keine ganz allgemein gültige. Der vorerwähnte Farbstoff wird z. B. röter, wenn das bindende Benzol durch einen höheren Kohlenwasserstoff ersetzt wird.

Dass die Azofarbstoffe durch die Reduktion nur selten in ihre Leukoverbindungen (Hydrazokörper) übergeführt, dagegen meist unter Bildung von Amidokörpern unter Spaltung an der Stelle der doppelten Stickstoffbindung zerlegt werden, ist oben bereits erwähnt. Diese Spaltung kann zur Erkennung von Azokörpern und zur Feststellung der Konstitution dienen. Es tritt, wie sich hiebei ergiebt, bei der Kuppelung der Diazochloride mit den Aminen und Phenolen die Azogruppe zur Amido- oder Hydroxylgruppe stets in Parastellung, sobald eine solche frei ist. Ist dieselbe besetzt, so wird die Orthostelle in Angriff genommen. Kuppelung in der Metastellung ist nicht beobachtet. Charakteristische Färbungen geben die Azofarbstoffe beim Lösen in conc. Schwefelsäure. Dabei lösen sich die meisten substituierten Azokörper mit derselben Farbe, welche der ihnen zu Grunde liegende Azokohlenwasserstoff zeigt.

Zur technischen Verwendung kommen als Azofarbstoffe grösstenteils Sulfosäuren; die Zahl der basischen Azofarbstoffe ist beschränkt. Die schwach basischen Amidoazokörper fixieren sich nur schwierig auf der Faser; tritt eine zweite Amidogruppe in denselben Kern und zwar in Orthostellung zu Azogruppe, so erhält man einen brauchbaren Farbstoff, z. B. das Chrysoidin $C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$. Es befähigt die zweite, in der Orthostellung befindliche Amidogruppe den Körper, beständige Salze zu bilden. „Diese (einsäurigen) Salze besitzen, ähnlich der Base, eine gelbe Färbung, und mit dieser fixiert sich das Chrysoidin auf der Faser. Die zweisäurigen Salze sind rot gefärbt und werden durch Wasser zerlegt, verhalten sich also wie die des Amidoazobenzols. Hier tritt zweifellos die in Para befindliche Amidogruppe in Salzbildung. Das symmetrische Diamidoazobenzol, welches zwei Amidogruppen auf beide Kerne verteilt in Para zur Azogruppe enthält, zeigt ein dem Amidoazobenzol durchaus analoges Verhalten. Es ist als Farbstoff unbrauchbar."

Bei den Sulfosäuren im freien Zustande scheint (nach der Färbung zu schliessen) Salzbildung zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stattzufinden. Die Sulfosäuren des gelben Amidoazobenzols z. B. zeigen die rote Farbe der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man die Sulfogruppe mit Alkali, so zeigt das entstehende Salz wieder die Farbe des freien Amidoazobenzols. Die Faser färben die Amidosulfosäuren mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder der freien Amidoazo-

base an; es scheint also die Sulfogruppe die Bindung zu vermitteln und durch die Faser abgesättigt zu werden.

Dargestellt werden die Azofarbstoffe meist in einfachster Weise. „Wo es sich darum handelt, Diazokörper mit Phenolen zu kombinieren, stellt man erstere zunächst dar, indem man das betreffende Amin oder dessen Sulfosäure in Wasser löst oder möglichst fein suspendiert und dieser Flüssigkeit die nötige Menge Salzsäure und Natriumnitrit hinzufügt. Ein vorwaltender Ueberschuss von letzterem Reagens kann meistens durch die Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkepapier, bezw. die Bläuung des Letzteren festgestellt werden. Nach vollzogener Diazotierung lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des entsprechenden Phenols, oder dessen Sulfosäuren, einlaufen und sorgt dafür, dass dieselbe stets alkalisch bleibt. Nach einiger Zeit wird der Farbstoff ausgesalzen und gewöhnlich durch Filterpressen abfiltriert. Komplizierter ist meistens die Kombination der Diazokörper mit Aminen. Einige derselben, wie z. B. das Metaphenylendiamin, vereinigen sich direkt in neutraler wässeriger Lösung mit ersteren, andere, wie das Diphenylamin, müssen in Weingeist gelöst und allmählich der möglichst konzentriert gehaltenen Lösung des Diazokörpers hinzugefügt werden. Für die Darstellung des Amidoazobenzols, sowie überhaupt aller Verbindungen, deren Bildung die eines Diazoamidokörpers vorangeht, muss ein grosser Ueberschuss des Amins angewandt werden, welcher die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung hält.“ *(Nietzki.)*

In Baumwollfärberei und Kattundruck werden Azofarbstoffe auch auf der Faser erzeugt und zwar nach zwei Verfahren. Es werden direkt ziehende Baumwollfarbstoffe (s. sp. bei Tetrazofarbstoffen) verwendet, welche freie Amidogruppen enthalten; man diazotiert diese auf der Faser und bringt dann in ein Bad von Phenol oder Amin, wodurch unter Kuppelung ein neuer Farbstoff gebildet wird. (Vergl. auch später Primulinsulfosäure bei „Thiazolfarbstoffe“.) Oder aber man erzeugt in der Faser einen unlöslichen Farbstoff; dies geschieht meist mit Hilfe von β-Naphtol. Es wird die Faser mit einer alkalischen Lösung desselben imprägniert und getrocknet, dann in eine neutralisierte Lösung eines Diazokörpers (der keine Sulfogruppe enthält!) eingebracht und so der Farbstoff entwickelt.

Charakteristisch ist dann auch das Verhalten mancher Azofarbstoffe zu Natriumbisulfit. Dichlordiazophenol und β-Naphtol liefern z. B. einen roten unlöslichen Farbstoff $HO.C_6H_2Cl_2.N{=}N.C_{10}H_6.OH$; mit Natriumbisulfit geht er eine eigentümliche Verbindung ein,

Azarin S, wohl $HO.C_6H_2Cl_2.NH-N(SO_3Na).C_{10}H_6OH$, die mit Thonerdeacetat sich unter Zerlegung zu einem Lack der ursprünglichen Verbindung umsetzt.

1. **Amidoazoverbindungen.** Die einfachste Amidoazoverbindung, das Amidoazobenzol $C_6H_5.N=N.C_6H_4.NH_2$ entsteht, wie wir p. 1003 gesehen haben, durch Umlagerung des Diazoamidobenzols $C_6H_4.N=N.NHC_6H_5$. Bildet gelbe Nadeln, die mit Säuren unbeständige rote Salze liefern. Als Farbstoff unbrauchbar, liefert es beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure die Amidoazobenzoldisulfosäure $HSO_3.C_6H_4.N=N.C_6H_3(NH_2).SO_3H$, deren Natriumsalz, das Echtgelb, Säuregelb, ein wertvoller Farbstoff ist.

Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Diazobenzolchlorid entsteht das Dimethylamidoazobenzol $C_6H_5.N=N.C_6H_4N(CH_3)^2$, zuweilen als Indikator bei alkalimetrischen Arbeiten verwendet (schlägt beim Neutralisieren aus Gelb in Rot um); das Natriumsalz seiner aus Dimethylanilin und p-Diazobenzolsulfosäure ($C_6H_4\begin{array}{l}\diagup N_2\\ \;\; | \\ \diagdown SO_3\end{array}$ aus Sulfanilsäure) dargestellten, in violettschimmernden Nadeln krystallisierenden Monosulfosäure $HSO_3.C_6H_4.N=N.C_6H_4N(CH_3)_2$ ist als Tropäolin D, Orange III oder Helianthin, Farbstoff für Wolle und Seide, im Gebrauch. Findet gleichfalls als Indicator Verwendung.

Als Tropäolin OO, Orange IV findet Anwendung das Natriumsalz der durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin entstehenden Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $HSO_3.C_6H_4-N=N-C_6H_4NHC_6H_5$, als Metanilgelb das gelblicher nuancierte Salz der aus Metamidobenzolsulfosäure erhältlichen isomeren Säure.

Chrysoidin, der erste durch glatte Synthese dargestellte Azofarbstoff, ist ein Diamidoazobenzol und zwar Phenylazo-m-Phenylendiamin $C_6H_5.N=N.\overset{4}{C_6}H_3(\overset{1,3}{NH_2})_2$. Es entsteht aus Diazobenzolchlorid und m-Phenylendiamin (Bez. der Salze s. pag. 1022). Es ist einer der wenigen basischen Azofarbstoffe, färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle goldgelb mit etwas Orangestich. Ein Triamidoazobenzol ist das bei Behandlung von Metaphenylendiamin mit salpetriger Säure entstehende Phenylenbraun (Vesuvin, Bismarckbraun) $\overset{1}{H_2N}.C_6\overset{3}{H_4}.\overset{4}{N}=N.C_6H_3(\overset{1,3}{NH_2})_2$ gleichfalls ein basischer Azofarbstoff, der in Baumwoll- und Lederfärberei Anwendung findet.

(Nach *Nietzki* dürfte der Hauptmenge nach das käufliche Bismarckbraun aus einem Disazokörper $C_6H_4\begin{cases}N=N.C_6H_3(NH_2)_2\\N=N.C_6H_3(NH_2)_2\end{cases}$ bestehen.)

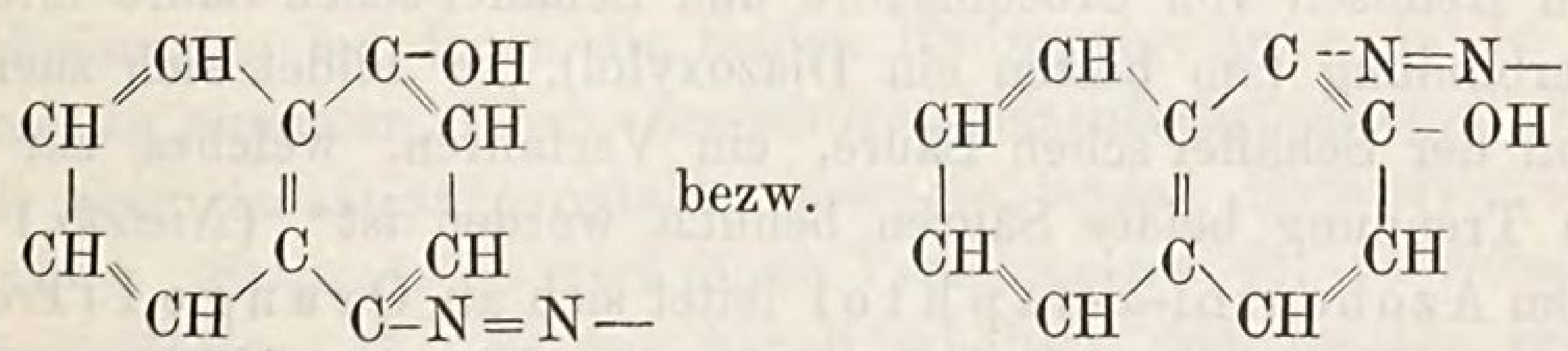
Ein aus p-Nitrodiazobenzol (aus p-Nitroanilin) und Naphtionsäure (α-Naphtylamin-α-Sulfosäure 1,4) entstehender Farbstoff hat als Orseilleersatz oder Orseillin Eingang in die Wollfärberei gefunden.

2. Oxyazofarbstoffe. Von Oxyazobenzolderivaten ist hier zu erwähnen das gelbfärbende Tropaeolin Y, das Natriumsalz der Oxyazobenzolparasulfosäure

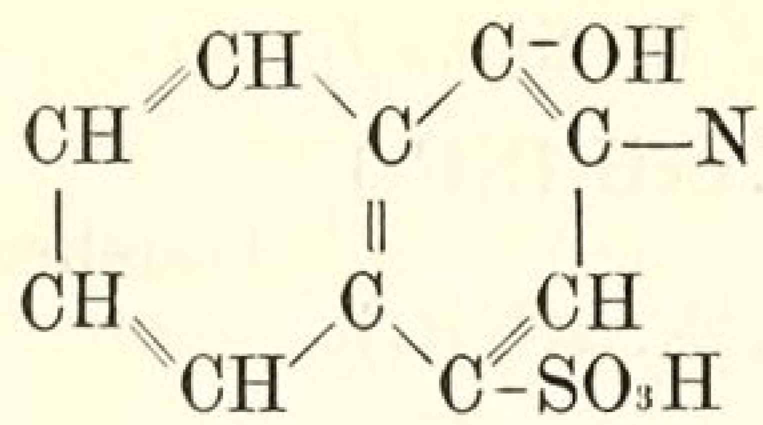
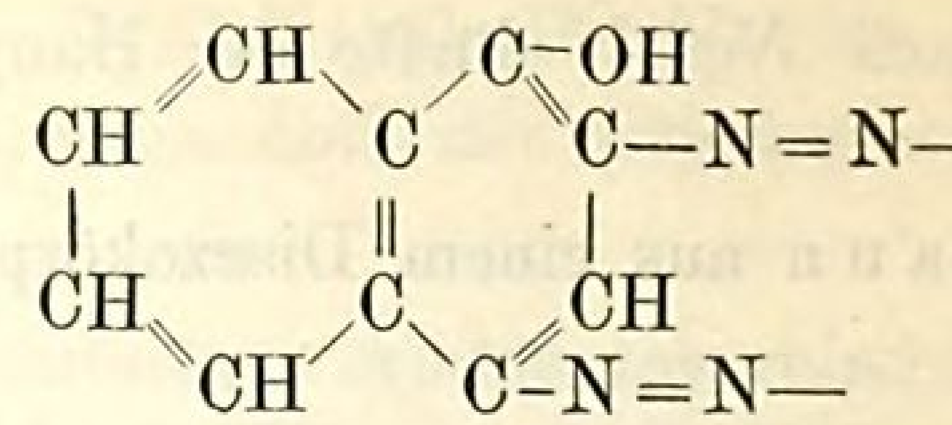
$$\overset{1}{HSO_3}.C_6\overset{4}{H_4}.\overset{1}{N}=N.C_6\overset{4}{H_4}.OH.$$

Entsteht aus p-Diazobenzolsulfosäure und Phenolnatrium, oder durch Sulfonieren des aus Diazobenzolchlorid und Phenolnatrium erhältlichen Oxyazobenzols $C_6H_5.\overset{1}{N}=N.C_6\overset{4}{H_4}OH$. Tropaeolin O, das Salz der Dioxyazobenzolparasulfosäure $HSO_3.C_6H_4N=N.C_6H_3\overset{1,3}{(OH)_2}$, entsteht analog bei Verwendung von Resorcin statt des Phenols.

Wichtiger sind die Naphtolazofarbstoffe. Es kommen hier in Frage die beiden Naphtole und ihre Sulfosäuren (vergl. pag. 1011). Verbindet sich α-Naphtol mit Diazoverbindungen, so tritt die Azogruppe in die zweite α-Stelle des gleichen Kernes, also zur Hydroxylgruppe in die Parastellung, beim β-Naphtol, wo keine freie Parastelle vorhanden, in die Orthostellung:



Es sind im Allgemeinen die Azokörper mit Orthostellung zwischen Auxochrom und Chromophor die besseren Farbstoffe; es liefert deshalb das β-Naphtol meist brauchbarere Farbstoffe, als das α-Naphtol. Ist aber im α-Naphtol die Parastelle besetzt, so greift die Azogruppe in die β-(Ortho)Stellung ein und es entstehen brauchbare, beständige Farbstoffe; auch ist das α-Naphtol im Stande, zwei Azogruppen zu kuppeln:

 bezw. 

Meist kommen die Naphtolazofarbstoffe als S u l f o s ä u r e n zur Verwendung; diese werden erhalten durch Kuppelung von D i a z o s u l f o s ä u r e n mit N a p h t o l e n oder von D i a z o v e r b i n d u n g e n mit N a p h t o l s u l f o s ä u r e n. Von letzteren finden hauptsächlich Verwendung von α-N a p h t o l die Sulfosäure von *Nevile u. Winther* $(\overset{1}{\mathrm{OH}}, \overset{4}{\mathrm{SO_3H}})$, von β-N a p h t o l die *Schäffer*'sche Säure $(\overset{2}{\mathrm{OH}}, \overset{6}{\mathrm{SO_3H}})$, die C r o c e ï n säure $(\overset{2}{\mathrm{OH}}, \overset{8}{\mathrm{SO_3H}})$, die D i s u l f o s ä u r e n R $(\overset{2}{\mathrm{OH}}, \overset{3}{\mathrm{SO_3H}}, \overset{6}{\mathrm{SO_3H}})$ und G $(\overset{2}{\mathrm{OH}}, \overset{6}{\mathrm{SO_3H}}, \overset{8}{\mathrm{SO_3H}})$, auch die T r i s u l f o s ä u r e $(\overset{2}{\mathrm{OH}}, \overset{3}{\mathrm{SO_3H}}, \overset{6}{\mathrm{SO_3H}}, \overset{8}{\mathrm{SO_3H}})$.

„Die Azofarbstoffe, sowohl der verschiedenen Mono-, als der Disulfosäuren unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf ihre Nuance. Croceïnsäure und G-Säure geben sehr ähnliche, meistens gelbstichige Farbstoffe, welche sich durch leichte Löslichkeit auszeichnen. Erheblich blaustichiger ist die Färbung der aus der Schäffer'schen Säure erhaltenen Körper, während die R-Säure die blaustichigsten Farbstoffe liefert. Croceïnsäure und G-Säure zeigen ausserdem die Eigenschaft, sich viel schwieriger als die übrigen mit Diazokörpern zu kombinieren. Versetzt man ein Gemisch von Croceïnsäure und Schäffer'schen Säure mit einer Diazoverbindung (am besten ein Diazoxylol), so bildet sich zuerst der Farbstoff der Schäffer'schen Säure, ein Verfahren, welches zur technischen Trennung beider Säuren benutzt worden ist". (*Nietzki.*)

Vom A z o b e n z o l-α-n a p h t o l leitet sich ab O r a n g e I (Tropaeolin OOO Nr. 2), das Natriumsalz der aus p-Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol erhaltenen M o n o s u l f o s ä u r e

$$\overset{1}{\mathrm{HSO_3}}.\mathrm{C_6H_4} - \overset{4}{\mathrm{N}} = \overset{4}{\mathrm{N}} - \mathrm{C_{10}H_6}.\overset{1}{\mathrm{OH}},$$

analog von β-Naphtol O r a n g e II (Tropaeolin OOO Nr. 1), das Salz der Säure $\overset{1}{\mathrm{HSO_3}}.\mathrm{C_6H_4} - \overset{4}{\mathrm{N}} = \overset{4}{\mathrm{N}} - \mathrm{C_{10}H_6}.\overset{2}{\mathrm{OH}}$.

Von β-N a p h t o l d i s u l f o s ä u r e und höheren H o m o l o g e n des D i a z o b e n z o l s leiten sich eine Reihe von Farbstoffen ab. Während

die G-Säure orangegelbe Farbstoffe liefert (mit Diazobenzol Orange G, mit Diazopseudocumol Ponceau 2 G), entstehen bei Anwendung der R-Säure rote Farbstoffe, deren Tiefe im Allgemeinen mit der Molekülgrösse wächst. Sie erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole scharlachrote Farbstoffe, die als Ponceau R, RR, RRR und G in der Wollfärberei grosse Anwendung finden; o-Diazoanisol und Homologe liefern sehr schöne rote Farbstoffe, Coccinin. Mit α-Diazonaphtalin erzeugt die R-Säure ein tiefes Bordeauxrot, Bordeaux B, mit α-Diazonaphtalinsulfosäure Amaranth und Bordeaux S. Die G-Säure liefert mit α-Diazonaphtalin Krystallponceau, mit α-Diazonaphtionsäure Neucoccin.

β-Naphtol und Diazonaphtalinsulfosäure erzeugen Echtrot, Roccellin, das Salz der Säure $HSO_3 . \overset{4}{C_{10}H_6} - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6 . \overset{2}{OH}$. Durch Kuppelung von Diazonaphtalinsulfosäure mit der durch Zersetzen derselben Säure durch Wasser erhaltenen α-Naphtol-α-sulfosäure entsteht ein blauroter Farbstoff, Azorubin S, Salz der Säure $\overset{4}{HO_3S}. C_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{2}{N} - \overset{1}{C_{10}H_5}\overset{4}{(OH)}(SO_3H)$.

Oxyazonaphtaphtalin (aus β-Diazonaphtalin und β-Naphtol) findet unter dem Namen Carminaphte als Firnissfarbe Anwendung; die durch Erhitzen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak entstehende β-Naphtylaminsulfosäure (*Brönner*'sche Säure), resp. ihre Diazoverbindung liefert mit α-Naphtol-α-Sulfosäure das Brillantscharlach.

Dioxynaphtaline und ihre Sulfosäuren wurden früher wenig zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet; doch man entdeckte, dass diejenigen, bei denen die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung zu einander stehen, brauchbare Beizenfarbstoffe sind. Aehnlich verhält sich das Dioxynaphtalin, das die beiden Hydroxyle in Peristellung (1 : 8) zeigt. Es wird durch Verschmelzen der *Schöllkopf*'schen Naphtolsulfosäure (1 : 8) mit Alkali erhalten, und von Di- und Polysulfosäuren mit Hydroxyl und einer Sulfogruppe in Peristellung gelangt man zu seinen Sulfosäuren. Die α-Naphtoldisulfosäure S $(\overset{1}{OH}, \overset{4}{SO_3H}, \overset{8}{SO_3H})$ liefert so eine Dioxynaphtalinsulfosäure $(\overset{1}{OH}, \overset{8}{OH}; \overset{4}{SO_3H})$. Die daraus erhältlichen Farbstoffe haben nicht als Beizenfarbstoffe, sondern ihres hohen Egalisationsvermögens wegen als Ersatz für Säurefuchsin

Verwendung gefunden; die Kuppelungen mit Diazotoluolen und mit Diazobenzolsulfosäure bilden das Azofuchsin.) Die beizenfärbenden Eigenschaften kommen in den Azofarbstoffen, den sog. Chromotropen, zur Geltung, die ausgehen von der „Chromotropsäure". Diese Säure wird durch Verschmelzen einer α-Naphtoltrisulfosäure (oder des entsprechenden Sultons vgl. pag. 1012) mit $\overset{1}{OH}$, $\overset{2}{SO^3H}$, $\overset{6}{SO_3H}$, $\overset{8}{SO_3H}$ erhalten und besitzt die Formel $C_{10}H_4\overset{1,8}{(OH)_2}\overset{3,6}{(SO_3H)_2}$. „Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die bemerkenswerte Eigenschaft aus, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in frappanter Weise modifiziert wird. Der aus Diazobenzol hergestellte Farbstoff erzeugt z. B. im sauren Bade auf Wolle gefärbt ein schönes Eosinrot. Thonerdesalze wandeln die Färbung in Violett, chroms. Salze in Dunkelblau um. Mit Hilfe der hochmolekularen Produkte lassen sich tief blauschwarze Töne erzeugen. Die Chromotrope werden, zum Unterschied von den übrigen Beizenfarbstoffen, zuerst im sauren Bade aufgefärbt und durch nachträgliches Kochen mit der Beize (meistens Kaliumbichromat) die gewünschte Färbung entwickelt". (*Nietzki.*)

3. **Azofarbstoffe aus Carbonsäuren.** Hieher gehörige Farbstoffe entstehen aus den Diazoverbindungen der Carbonsäuren durch Einwirkung auf Amine und Phenole, sowie umgekehrt aus sonstigen Diazoverbindungen mit Phenolcarbonsäuren. Alle zeigen ausgeprägte Verwandtschaft zu metallischen (bes. Chrom-) Beizen; diese tritt besonders bei den Oxycarbonsäurefarbstoffen hervor, zumal bei Orthostellung von Hydroxyl zu Carboxyl (Salicylsäurefarbstoffe.)

Ein aus m-Azobenzoesäure und Diphenylamin entstehender Farbstoff findet als Jaune resistant au savon (als Druckfarbe für Chrombeize) Verwendung. Als Alizaringelb sind Kombinationen der Nitrodiazobenzole mit Salicylsäure im Handel (Paraverbindung als R, Metaverbindung als G), als Diamantgelb Farbstoffe aus Diazobenzoesäure und Salicylsäure.

4. **Tetrazo- oder Disazofarbstoffe.** In den hieher gehörigen Farbstoffen ist die Azogruppe N_2 mehr als einmal im Molekul enthalten. Sie lassen sich nach ihrer Entstehungsweise in drei Gruppen zerlegen.

1. Farbstoffe aus Azofarbstoffen. Die einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe sind die beiden von *Griess* entdeckten Verbindungen: Phenoldisazobenzol, die bei Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Oxyazobenzol entstehende Verbindung

$C_6H_5 . N = N . C_6H_3(OH) . N = N . C_6H_5$, und das Phenylendiamindisazobenzol $C_6H_5 . N = N . C_6H_2(NH_2)_2 . N = N . C_6H_5$, aus Chrysoidin (s. pag. 1024) und Diazobenzolnitrat. Im Handel befindet sich z. B. Resorcinbraun, das Natriumsalz einer Sulfosäure des Resorcindisazobenzolxylols

$$(CH_3)_2C_6H_3 . N = N . C_6H_2(OH)_2 . N = N . C_6H_4 . SO_3H.$$

Entsteht aus Diazoxylolchlorid und Resorcingelb oder Chrysoïn, einem durch Kuppelung von p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin entstehenden Farbstoffe $NaSO_3 . C_6H_4 . N = N . C_6H_3(OH)_2$.

2. Farbstoffe aus Amidoazoverbindungen. Diazotiert man Amidoazokörper, so erhält man Diazoazoverbindungen, die auf Phenole und Amine wieder unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren. Amidoazobenzol z. B. liefert Diazoazobenzolchlorid $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . Cl$, das mit Phenol das Ben-

1 4 1 4

zolazobenzolazophenol $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_4(OH)$, mit β-Naphtol das Benzolazobenzolazo-β-naphtol

4 1 1 2

$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_{10}H_6(OH)$ bildet.

Die Sulfosäuren letzteren Körpers bilden die als Biebricher Scharlach und Croceïn im Handel befindlichen Farbstoffe. Biebricher Scharlach ist die aus Diazoazobenzoldisulfosäure und β-Naphtol entstehende Disulfosäure

1 2

$$HSO_3C_6H_4 - N = N - C_6H_3(SO_3H) - N = N - C_{10}H_6(OH);$$

1 2

Croceïn 3 B $HSO_3 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$ entsteht aus Diazoazobensulfosäure und der als Croceïnsäure bezeichneten β-Naphtolsulfosäure. o-Amidoazotoluolsulfosäure liefert analog Croceïn 7 B. Als Brillantcroceïn M kommt die Verbindung von Diazoazobenzol mit der G-Disulfosäure in den Handel. Diazoazobenzoldisulfosäure liefert mit α-Naphtylamin Orseillebraun, mit p-Tolyl-β-naphtylamin ($C_{10}H_7NH . C_6H_4 . CH_3$) Wollschwarz. Von den Amidoazonaphtalinen leiten sich Disazoverbindungen ab von tief blauschwarzer Färbung. Die erste derselben wurde erhalten durch Einwirkung von diazotierter β-Naphtylamin-α-Monosulfosäure auf α-Naphtylamin und Kuppelung des nochmals diazotierten Produktes mit β-Naphtoldisulfosäure R; erzeugt violettschwarze Nuancen. Später wurde als Naphtolschwarz ein Produkt in den Handel gebracht, in dem die β-Naphtylamin-α-Sulfosäure durch die β-Naphtylaminsulfosäure G ersetzt war. Es sind noch eine Reihe ähnlich konstituierter Azoschwarze im Handel.

Das aus Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin und α-Naphtolsulfosäure 1 : 4 kombinierte Diamantschwarz zeigt, wie alle Salicylsäurefarbstoffe, die Fähigkeit, metallische Beizen anzufärben.

3. Farbstoffe aus Diamidoverbindungen. Diazotiert man Benzidin und ähnliche Diamine, so erhält man Tetrazoverbindungen, die sich mit Phenolen und Aminen zu gelben, roten, violetten und blauen Azofarbstoffen kuppeln; diese Farbstoffe fixieren sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Pflanzenfaser. So liefert z. B. Benzidin, resp. das daraus entstehende Tetrazochlorid mit Naphtionsäure eine blaurote Sulfosäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N . C_{10}H_5\overset{\alpha}{(NH_2)}\overset{\alpha}{(SO_3H)} \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \alpha \quad\;\; \alpha \\ C_6H_4 - N = N . C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H) \end{array}$$

, deren Natriumsalz, das Congorot, scharlachrot gefärbt ist und sich mit gleicher Farbe auf Baumwolle fixiert.

Von Diaminen, die solche „direkte Baumwollfarbstoffe" erzeugen, sind ausser Benzidin, Benzidinsulfondisulfosäure (pag. 1012) und Tolidin zu erwähnen: Diamidostilben $\overset{4}{NH_2} . \overset{1}{C_6H_4} - CH = CH - \overset{1}{C_6H_4} . \overset{4}{NH_2}$ und seine Disulfosäure, Aethoxybenzidin $\overset{4}{NH_2} . \overset{1}{C_6H_4} - C_6H_3(OC_2H_5)\overset{4}{NH_2}$, Dianisidin $\overset{4}{NH_2} . (CH_3\overset{2}{O})C_6H_3 - \overset{1}{C_6H_3}(\overset{2}{OCH_3}) . \overset{4}{NH_2}$, Diamidoazoxybenzol $\overset{3}{NH_2} . C_6H_4 - \overset{1}{N} \overset{O}{—} N - C_6H_4 . \overset{1}{NH_2}$ und Homologe, Paraphenylendiamin $\overset{1}{NH_2} . C_6H_4 . \overset{1}{NH_2}$, Diamidocarbazol

$$\overset{4}{NH_2} - C_6\overset{1}{H_3} - C_6H_3 - \overset{4}{NH_2} \quad (\text{beide } C_6H_3 \text{ in 2 durch } NH \text{ verbunden})$$

Naphtylendiamin 1,5, Diamidodiphenylharnstoff $NH_2 . C_6H_4 . NH - CO - NH . C_6H_4 . NH_2$.

Gekuppelt werden die entsprechenden Tetrazoverbindungen mit Salicylsäure, Phenol, Naphtylaminsulfosäuren etc. Die Vereinigung des Phenols oder Amines mit dem Tetrazochlorid erfolgt in zwei Phasen; es entsteht zunächst ein Zwischenprodukt, das noch eine Diazogruppe enthält, z. B. $Cl . N = N . C_6H_4 - C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$, das erst bei nochmaliger Kuppelung den Azofarbstoff

$$HO . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$$

liefert. Dadurch ist aber auch die Möglichkeit gegeben, zwei verschie-

dene Reste an das Tetrazochlorid zu kuppeln; lässt man auf obiges Zwischenprodukt, z. B. Naphtylamin einwirken, so gelangt man zu einem Farbstoff $NH_2.C_{10}H_6.N=N.C_6H_4.C_6H_4.N=N.C_6H_4.OH$.

Phenol, Salicylsäure erzeugen gelbe, Naphtylaminsulfosäure rote, Naphtole und Naphtolsulfosäuren violette bis blaue Farben.

Erwähnt ist oben bereits Congorot, das übrigens wenig säurebeständig ist und schon durch schwache Säuren in Blau sich verwandelt. Besser ist in dieser Beziehung das Benzopurpurin B, aus dem Tetrazochlorid des o-Tolidin's und der β-Naphtylamin-β-Sulfosäure (*Brönner*'sche Säure 2,6) erhalten; die β-Naphtylamin-F-Sulfosäure (δ-Säure, 2,7) liefert Diaminrot 3 B. Deltapurpurin 5 B ist dagegen ein Mischfarbstoff, der an das Tetrazoditolyl die beiden Sulfosäuren gebunden enthält. Die Amidonaphtolsulfosäure G ($\overset{2}{NH_2}$; $\overset{6}{SO_3H}$; $\overset{8}{OH}$) erzeugt mit Benzidin, Aethoxybenzidin oder Dianisidin Diaminschwarz. (Diese schwarzen Farbstoffe können mit salpetriger Säure diazotiert werden; nimmt man dies auf der Faser vor und bringt in das alkalische Bad eines Phenols oder Amins, so entstehen wieder neue Farbstoffe.) Salicylsäure liefert mit Benzidin Chrysamin G, mit Tolidin Chrysamin R.

Die verschiedenen Farbstoffe einzeln aufzuzählen, ist hier unmöglich; es mögen diese Beispiele genügen.

Nur bezüglich der Diamidostilbenderivate noch Folgendes! Erwärmt man p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Natronlauge, so entsteht ein gelber Farbstoff (Sonnengelb, Curcumin S), das Natriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure

$NaSO_3.C_6H_3-CH=CH.C_6H_3.SO_3Na$; diese Säure geht bei Reduk-
$\quad\quad\diagdown N-N \diagup$
$\quad\quad\quad\diagdown O \diagup$

tion in $HSO_3.C_6H_3(NH_2)-CH=CH-C_6H_3(NH_2).SO_3H$ Diamidostilbendisulfosäure über. Wird diese diazotiert und gekuppelt, so entsteht z. B. mit Naphtionsäure Hessisch-Purpur, mit Salicylsäure Hessisch-Gelb, mit Phenol Brillantgelb, mit Aethylphenol Crysophenin.

Ein Hexazo- oder Trisazofarbstoff ist das Diamingrün. Es wird Benzidin diazotiert, mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H ($\overset{1}{OH}$; $\overset{3,6}{SO_3H}$; $\overset{8}{NH_2}$) und 1 Mol. Phenol gekuppelt; dieses Produkt wird dann mit m-Nitrodiazobenzolchlorid kombiniert. Dem Diamingrün kommt sonach die Formel zu:

$HO.C_6H_4.N = N.C_6H_4.C_6H_4.N = N.C_{10}H_3(NH_2)(SO_3H)_2$
$.N = N.C_6H_4.NO_2$.

III. **Hydrazonfarbstoffe.** An die Azofarbstoffe schliessen sich enge an die Hydrazonfarbstoffe mit dem Chromophor $=N-NH-$, die sich bei Einwirkung von Phenylhydrazin, bezw. Phenylhydrazinsulfosäure auf Ketone unter Wasserabspaltung bilden. Betrachten wir die Azofarbstoffe als nach dem Chinontypus zusammengesetzt (s. pag. 1021), so haben Azo- und Hydrazonfarbstoffe die gleiche Konstitution; beide werden auch durch Reduktion in Amidokörper gespalten. Verwendung gefunden hat nur das Tartrazin als gelbe Farbe; es entsteht (beim Erwärmen der Natriumsalze) aus 2 Mol. Phenylhydrazin-p-sulfosäure $NH_2.NH.C_6H_4.SO_3H$ und 1 Mol. Dioxyweinsäure $HOCO.C(OH)_2.C(OH)_2.COOH$. Es reagiert dabei die Dioxyweinsäure als Ketonsäure (HOCO.CO.CO.COOH) und liefert das Tartrazin

$$\begin{array}{ccc} NaOCO\diagdown & & \diagup N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ & C - C & \\ NaSO_3.C_6H_4.NH.N\diagup & & \diagdown COONa. \end{array}$$

Findet hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung; färbt auch metallische Beizen (namentlich Chrombeizen) an.

IV. **Oxychinone und Chinonoxime.** Dass die Chinongruppe sowohl in der Ortho- als in der Paraform, zu den vorzüglichsten Chromophoren gehört, ist in der Einleitung betont. Treten auxochrome Gruppen zu, so entstehen Farbstoffe; der Farbstoffcharakter ist, da die Chinongruppe zu den säurebildenden Chromophoren gehört, besonders in den Oxychinonen ausgeprägt. Die Oxychinone sind Beizenfarbstoffe und bilden auf der Faser haftende Lacke. Diese Eigenschaft kommt nur solchen Oxychinonen zu, die mindestens ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Chinongruppe enthalten; im Allgemeinen ist die Gegenwart zweier, gleichzeitig zu einander in Orthostellung befindlicher Hydroxyle erforderlich.

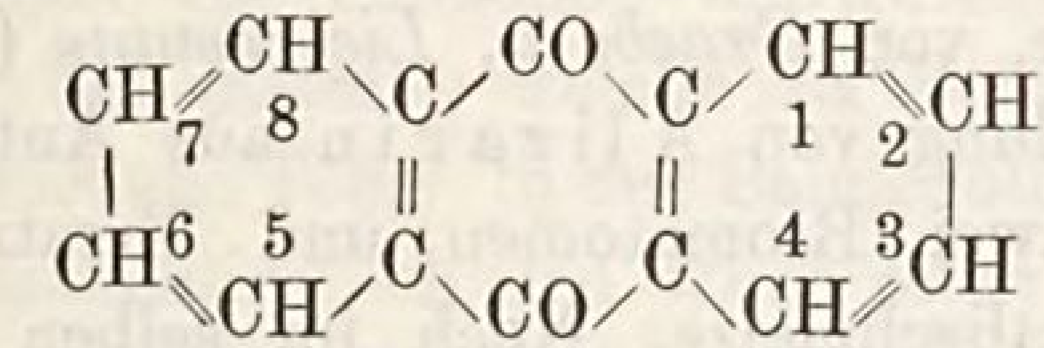
Den Oxychinonen stehen nahe die Chinonoxime, die durch Ersetzung eines oder beider Chinonsauerstoffatome durch die Isonitrosogruppe $= N.OH$ entstehen. Sowohl die Mono- als die Dioxime fixieren sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Eisen- oder Kobaltoxyd.

1. **Oxychinone.** Bei den Oxychinonen finden wir erst in der Naphtalinreihe einen brauchbaren Farbstoff, ein Dioxynaphtochinon unbekannter Konstitution, das Naphtazarin $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, das durch Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit konz. Schwefelsäure

und Eintragen von Zink oder durch Erhitzen desselben mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure dargestellt wird.

Es findet in Form seiner Bisulfitverbindung $C_{10}H_4O_2(OH)_2 . SO_3HNa$ unter der Bezeichnung Alizarinschwarz S als (Chrom)-Beizenfarbstoff Verwendung.

Weit grösser ist die Zahl der an das Anthrachinon $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$ sich anreihenden Farbstoffe, die wir jetzt zu besprechen haben. Vorausgeschickt sei hiebei, dass die Stellungsbezeichnungen, die gebraucht werden sollen, sich auf das Schema



beziehen.

Das Anthrachinon, die Muttersubstanz der meisten hieher gehörigen Farbstoffe, wird aus dem gereinigten, meist 50proz. Anthracen (vgl. pag. 1000) durch Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure hergestellt; das Anthracen wird durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf vorher in ein zartes Pulver übergeführt. Es wird dann in einem verbleiten Holzgefässe mit Kaliumbichromat und Wasser versetzt, das Gemisch durch einen Dampfstrom zum Sieden erhitzt und nun langsam Schwefelsäure (von 1,2 spez. Gew.) zugegeben; die sich entwickelnde Wärme genügt von nun ab, die Temperatur der Flüssigkeit auf 100 ^{0} zu erhalten. Ist alle Säure eingetragen, so lässt man abkühlen und trennt die Chromalaunlauge vom grauen, festen Rohchinon. (Die Chromlauge wird nach pag. 293 regeneriert.) Um das (getrocknete) Rohchinon von Beimengungen (Phenanthrenchinon, Kohlenwasserstoffen) zu befreien, digeriert man mit konz. Schwefelsäure; es löst sich Alles, beim Erkalten krystallisiert aber nur das Anthrachinon aus. Durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf wird es weiter gereinigt.

Das Anthrachinon dient nun hauptsächlich zur Darstellung des Alizarins, eines Dioxyanthrachinons $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(OH)_2$, das die Hydroxyle an den Stellen 1,2 enthält. Dieses Alizarin ist der einzige bisher lohnend künstlich hergestellte Pflanzenfarbstoff; es findet sich (neben dem später zu besprechenden Purpurin,

$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(OH)_3$ 1; 2; 4) in der Krappwurzel (der Wurzel der Färberröte, Rubia tinctorum) in Form eines Glucosides, der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$, die durch Wirkung von Fermenten oder Säuren in Alizarin und Glycose zerlegt wird:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Diese Wurzel (Garance) und daraus dargestellte Präparate (Krappblumen, Garancin, Garanceux, Pincoffin) wurden früher zum Türkischrotfärben benutzt; durch die Einführung des künstlichen Alizarins sind sie und der ganze Krappanbau verdrängt worden.

Das ursprüngliche, von *Graebe u. Liebermann* (1869) herrührende Verfahren zur Darstellung von Alizarin aus Anthrachinon bestand in Einführung von zwei Bromatomen und Ersatz derselben durch Hydroxyle in der Alkalischmelze. Noch im selben Jahre entdeckten dieselben im Verein mit *Caro* und fast gleichzeitig *Perkin* die jetzt übliche Darstellung durch Verschmelzen der Sulfosäure mit Alkali.

Während man ursprünglich der Ansicht war, dass es eine Anthrachinondisulfosäure sei, die hiebei das Alizarin liefere, stellte sich später heraus, dass dies die Monosulfosäure (wohl hauptsächlich die β-Säure) sei, während die Disulfosäuren Trioxyanthrachinone (Flavo- und Isopurpurin) liefern. Zur Darstellung der Monosulfosäure (hauptsächlich β-Säure neben wenig α-Säure) wird das Anthrachinon bei möglichst niedriger Temperatur mit rauchender Schwefelsäure von 30—40 % Anhydridgehalt behandelt und die Mono- von den Disulfosäuren durch partielle Krystallisation der Natronsalze getrennt; das monosulfosaure Salz scheidet sich zuerst aus.

Aus der Monosulfosäure wird nun durch Verschmelzen mit Alkali das Alizarin, ein Dioxyanthrachinon, hergestellt. „Der Alizarinbildungsprozess aus der Anthrachinonsulfosäure scheint kein einheitlicher zu sein. Einerseits bildet sich zunächst Oxyanthrachinon, welches sich in der alkalischen Schmelze mit grosser Leichtigkeit zu Alizarin oxydiert. Andrerseits wird aber auch Oxyanthrachinonsulfosäure gebildet, welche ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl austauscht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese verschiedenen Prozesse durch die Gegenwart der beiden isomeren Anthrachinonsulfosäuren veranlasst werden." Früher wurde diese Oxydation dem Luftsauerstoff überlassen, jetzt setzt man der Schmelze Kaliumchlorat zu und schmilzt in geschlossenen Gefässen unter Druck. Man bringt in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 T. monosulf. Natron

und ca. 3 T. Natronhydrat nebst etwas Wasser und chlors. Kali und erhitzt mehrere Tage auf 180—200°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und das Alizarin aus der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt; es wird als 10—20proz. Paste in den Handel gebracht. Man unterscheidet blaustichiges (ziemlich reines) und gelbstichiges (Iso- und Flavopurpurin haltendes) Alizarin.

„Das Alizarin fixiert sich zwar direkt auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbroten Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Wert, und das Alizarin kommt hier nur in der Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung. Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Baumwollfärberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön roten Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint. Auf Wolle findet ebenfalls der Thonerdelack, aber auch der violettbraune Chromlack Verwendung.

Um Alizarin auf Baumwolle zu färben, wird diese mit den betreffenden Metalloxyden imprägniert. Man suspendiert das Alizarin möglichst fein in Wasser und erhitzt das Bad mit dem hineingebrachten Stoff allmählich bis zum Sieden. Obwohl das Alizarin in Wasser nur spurenweise löslich ist, genügt diese Löslichkeit doch, um die Vereinigung desselben mit dem auf der Faser haftenden Metalloxyd zu vermitteln. Für die Probefärbung mit Alizarin findet man Kattunmuster im Handel, auf welche Streifen von Thonerde, Eisenoxyd, sowie einem Gemenge Beider, in verschiedener Intensität aufgedruckt sind. In einem Alizarinbad erhält man auf einem solchen Stoff gleichzeitig verschiedene Nuancen. Für den Zeugdruck wird die Alizarinpaste mit Aluminium- oder Eisenacetat gemischt und aufgedruckt. Die Lackbildung geht alsdann erst bei dem nachfolgenden Dämpfen, welches die Acetate zersetzt, vor sich.

In der Alizarinfärberei werden eine grosse Anzahl von oft rein empirischen Handgriffen benutzt, namentlich in der Türkischrotfärberei. Man erhält z. B. lebhaft scharlachrote Töne (Türkischrot) auf Thonerdebeizen nur mit Hülfe von Oelbeizen. Diese wurden früher in Form eines sehr sauren Olivenöls (Tournantöl) angewendet. Heut zu Tage benutzt man ausschliesslich das unter dem Namen Türkischrotöl in den Handel kommende ricinusölsaure Ammoniak. Man erhält dieses Produkt durch Behandeln des Ricinusöls mit Schwefelsäure und Neutralisieren der ausgeschiedenen Oelsäure mit Ammoniak. Ver-

mutlich geht hier die Thonerde Doppelverbindungen ein, welche einerseits Fettsäuren, andrerseits Alizarin enthalten, und denen eine lebhafter rote Farbe zukommt als den reinen Alizarinlacken. Die Türkischrotfärberei ist ein sehr komplizierter Prozess, bei welchem Kuhkotbäder und ähnliche Manipulationen von bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärter Wirkung zur Anwendung kommen.

Die Praxis hat gelehrt, dass der schön rote Thonerdelack des Alizarins auf Baumwolle gar nicht zu Stande kommt, wenn kalkfreies Wasser zum Färben verwendet wird. Eine Untersuchung dieses Lackes zeigt auch stets einen erheblichen Kalkgehalt, sodass hier wohl stets die Existenz gemischter Lacke angenommen werden muss. Ebenso hat sich herausgestellt, dass statt des reinen Chromlackes vorteilhaft ein Chrom-Magnesiumlack benutzt werden kann. Wenigstens gilt dies für die Baumwollfärberei.

Wolle wird für die Alizarinfärberei ebenfalls mit Thonerde gebeizt. Man erreicht dies durch Ansieden in einem Bad von Alaun und Weinstein. Die Chrombeize erzeugt man durch Kochen mit Kaliumbichromat und Weinstein.

Die mit Alizarin erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie widerstehen sowohl der Seife, als der Behandlung mit Chlorkalk und sind fast unempfindlich gegen das Licht". *(Nietzki.)*

Ausser Alizarin findet auch ein Alizarin S, eine bei Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure entstehende Sulfosäure $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(OH)_2(SO_3H)$, als Natriumsalz Anwendung in der Wollfärberei.

Von Trioxyanthrachinonen sind nur die Hydroxyderivate des Alizarins von Wichtigkeit, die also zwei Hydroxyle in der Stellung 1,2 enthalten. Das Purpurin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(OH)_3$ (1, 2, 4) ist im Krapp neben dem Alizarin enthalten und entsteht aus letzterem beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure oder auch durch Verschmelzen einer Sulfosäure mit Alkali; ist von beschränkter Anwendung. Das Iso- oder Anthrapurpurin

$$(7)HO.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2\ (1,2)$$

entsteht durch Verschmelzen der β-Anthrachinondisulfosäure, das Flavo-

purpurin $(6)HO\,.\,C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$ (1,2) analog aus der α-Disulfosäure. Isopurpurin bildet den Hauptbestandteil des Alizarins für Rot für die Färberei, das Flavopurpurin findet hauptsächlich in der Druckerei Anwendung. — Das vierte Trioxyanthrachinon, das Anthragallol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3$ (1, 2, 3) wird nicht aus dem Anthrachinon, sondern durch Kondensation von Gallussäure und Benzoesäure erhalten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\HOCO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3 + 2H_2O.$$

Findet (mit Rufigallussäure vermengt) als Alizarinbraun Anwendung.

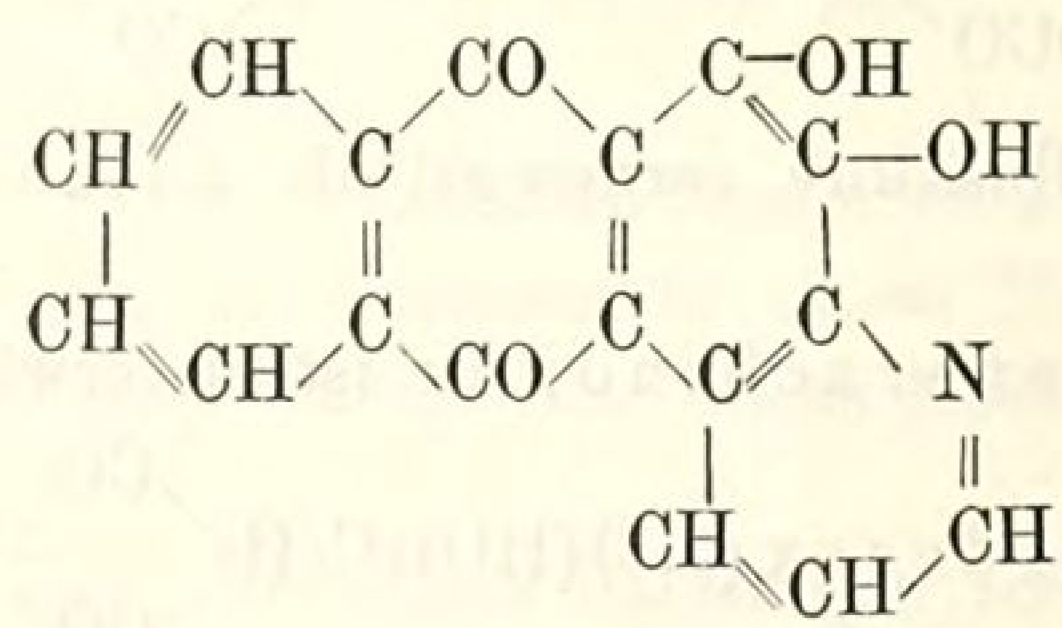
Von Tetraoxyanthrachinonen ist zu erwähnen das Chinalizarin, Alizarinbordeaux $(5,8)(HO)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$ (1,2). Entsteht beim Erhitzen von Alizarin mit starker rauchender Schwefelsäure. (Es treten bei dieser Reaktion, der wir noch weiter begegnen werden, zwei Hydroxylgruppen ins Alizarin ein und zwar in der Stellung 5,8; es sind diese Körper deshalb als Derivate des Chinizarins $(5,8)(HO)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ zu bezeichnen.)

Ein Pentaoxyderivat ist das Alizarincyanin

$$(5,8)\ (HO)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3\ (1,\ 2,\ 4),$$

durch Oxydation des Alizarinbordeaux mit Braunstein und Schwefelsäure entstehend; von Hexaoxyderivaten kommt die Rufigallussäure (5, 6, 7) $(HO)_3C_6H\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3$ (1, 2, 3), durch Kondensation von 2 Mol. Gallussäure entstehend, als Bestandteil des erwähnten Anthracenbrauns in Betracht; das Anthracenblau (5, 6, 8) $(HO)_3C_6H\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3$ (1, 2, 4) entsteht durch Erhitzen von Di-o-nitroanthrachinon (1, 5) mit rauchender Schwefelsäure.

Behandelt man A l i z a r i n (in Ligroïn oder Nitrobenzol suspendiert) mit Untersalpetersäure oder Salpetersäure oder nitriert es in Eisessiglösung, so entsteht das β-N i t r o a l i z a r i n, A l i z a r i n o r a n g e $C_6H_4\langle {}^{CO}_{CO} \rangle C_6H(OH)(OH)(NO_2)$ (1, 2, 3). (Behandelt man Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure, so entsteht vorwiegend die α-Verbindung; diese erhält man auch beim Nitrieren des Diacetylalizarins.) Erhitzt man die β-Verbindung mit Glycerin und Schwefelsäure, oder das entsprechende Amidoalizarin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure, so findet Chinolinbildung statt. Es entsteht das A l i z a r i n b l a u $C_{17}H_9NO_4$, ein Anthrachinolinderivat von der Konstitution

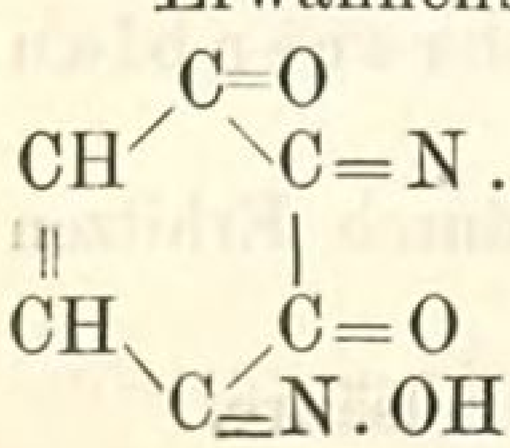


Seine Natriumbisulfitverbindung findet als A l i z a r i n b l a u S Verwendung. — Behandelt man die α-Nitroverbindung analog, so entsteht ein A l i z a r i n g r ü n.

A l i z a r i n b l a u wird bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert und dann hydroxyliert (s. o. Chinalizarin) und es entstehen successive A l i z a r i n b l a u g r ü n, A l i z a r i n g r ü n und A l i z a r i n i n d i g b l a u; finden als Bisulfitverbindungen Anwendung.

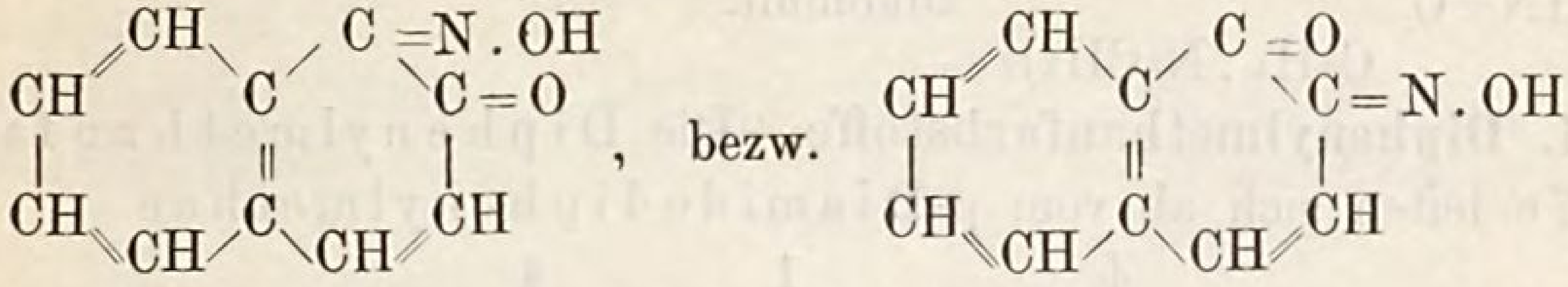
2. **Chinonoxime.** Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole oder von Hydroxylamin auf Chinone entstehenden N i t r o s o p h e n o l e oder C h i n o n o x i m e, z. B. $O = C_6H_4 = N.OH$, dem Benzochinon $O = C_6H_4 = O$ entsprechend, sind zwar meist gelb gefärbt, haben aber nur geringes Färbevermögen. Dagegen zeigen die von O r t h o c h i n o n e n sich ableitenden Verbindungen die Fähigkeit mit Metalloxyden (Eisen, Kobalt) stark gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu erzeugen.

Erwähnenswert sind das D i n i t r o s o r e s o r c i n (D i c h i n o y l d i o x i m)



(aus Resorcin und salpetriger Säure entstehend)

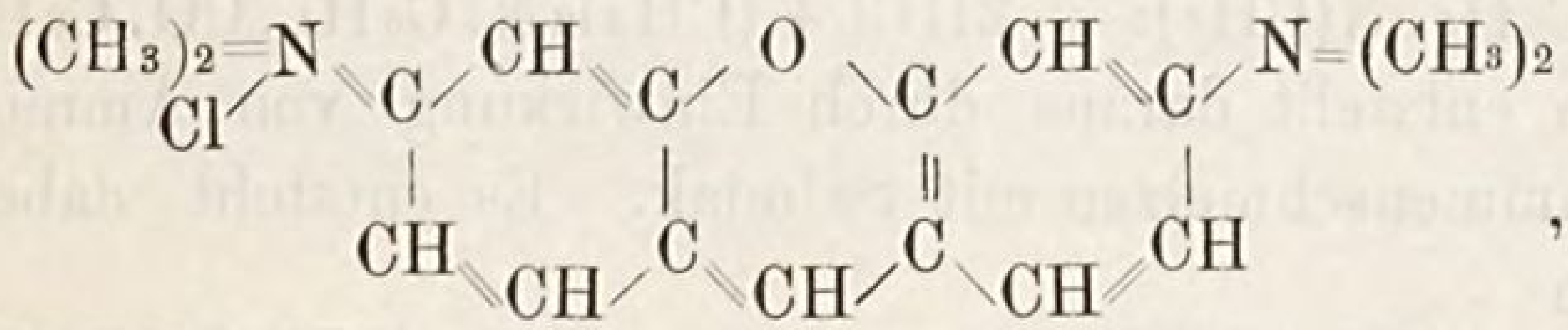
und die vom β-Naphtochinon sich ableitenden N a p h t o c h i n o n o x i m e, das α-Nitroso-β-Naphtol und das β-Nitroso-α-Naphtol



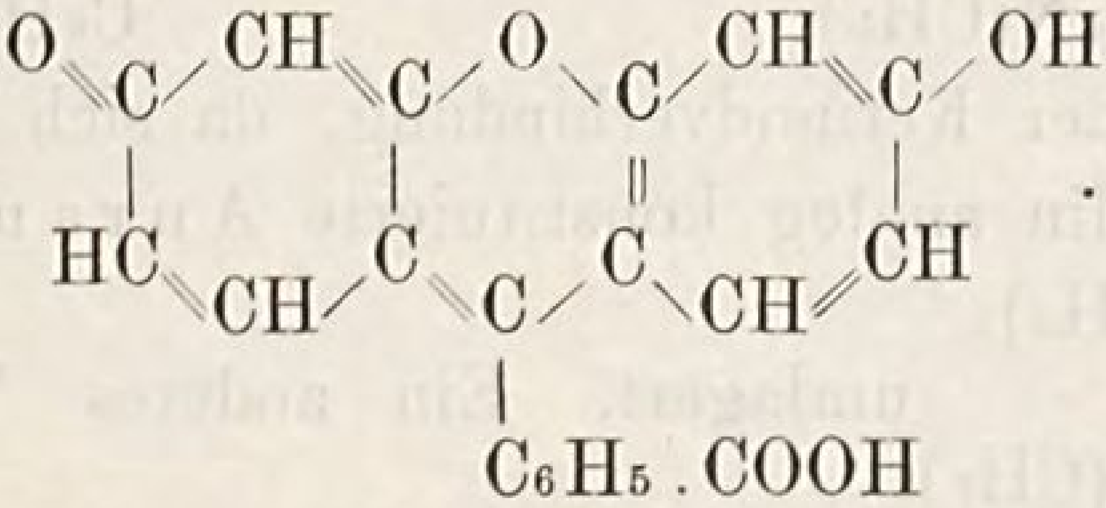
ersteres durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtol, letzteres analog aus α-Naphtol (neben der αα-Verbindung) entstehend. Das Dinitrosoresorcin bildet mit Eisenoxyd einen dunkelgrünen Lack und wird als E c h t g r ü n in der Baumwollfärberei verwendet. Die β-Naphtochinonoxime liefern mit Eisenoxd dunkelgrüne, mit Kobalt dunkelrote Lacke. Sie werden weniger verwendet, häufiger eine Sulfosäure der α-β-Verbindung als N a p h t o l g r ü n.

V. **Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.** Die hier zu besprechenden, vom D i p h e n y l m e t h a n $CH_2(C_6H_5)_2$ und vom T r i p h e n y l m e t h a n $CH(C_6H_5)_3$ sich ableitenden Farbstoffe gehören dem P a r a c h i n o n t y p u s an; dem P a r a r o s a n i l i n z. B. kommt als Chlorhydrat die Formel zu: $H_2N.C_6H_4-C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4=NH.HCl\end{cases}$,

dem A u r i n die Formel $HO.C_6H_4-C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4=O\end{cases}$, dem P y r o n i n



dem F l u o r e s c e ï n



Dies ist auch für das scheinbar eine Ausnahme bildende A u r a m i n jetzt bewiesen, für das die Konstitution $H_2N.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4=N(CH_3)_2\\\quad\quad\quad\diagdown Cl\end{cases}$ ange-

nommen werden muss, während die Ketimidform nur der Auraminbase $HN{=}C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ zukommt.

1. **Diphenylmethanfarbstoffe.** Die Diphenylmethanfarbstoffe leiten sich ab vom p-Diamidodiphenylmethan

$$\overset{4}{H_2N} . C_6H_4 . \overset{1}{CH_2} . C_6H_4 . \overset{4}{NH_2}.$$

Es kommen hier hauptsächlich in Betracht das Auramin und das Pyronin.

Das Auramin ist, wie oben erwähnt, die Verbindung

$$H_2N . C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad \diagdown Cl\end{smallmatrix}$$

, hat also eine den zu besprechenden Rosanilinfarbstoffen analoge Konstitution. Die daraus abzuscheidende Base ist die farblose Ketimidverbindung des Tetramethyldiamidobenzophenons, also $HN = C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$.

Dies Tetramethyldiamidobenzophenon

$$(CH_3)_2\overset{4}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{CO} . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3)_2$$

bildet sich bei Einwirkung von Phosgen (Chlorkohlenoxyd) auf Dimethylanilin:

$$COCl^2 + 2C_6H_5 . N(CH_3)_2 = 2HCl + (CH_3)_2N . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

Auramin entsteht daraus durch Einwirkung von Ammoniak, resp. durch Zusammenschmelzen mit Salmiak. Es entsteht dabei wohl zunächst nach

$$NH_4Cl + CO\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix} = HCl . HN = C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix} + H_2O$$

das Chlorhydrat der Ketimidverbindung, da sich sofort in das eigentliche, dem Rosanilin analog konstituierte Auramin

$$H_2N . C\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad \diagdown Cl\end{smallmatrix}$$

umlagert. Ein anderes Verfahren geht vom Tetramethyldiamidodiphenylmethan

$$(CH_3)_2\overset{4}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{CH_2} . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3)_2$$

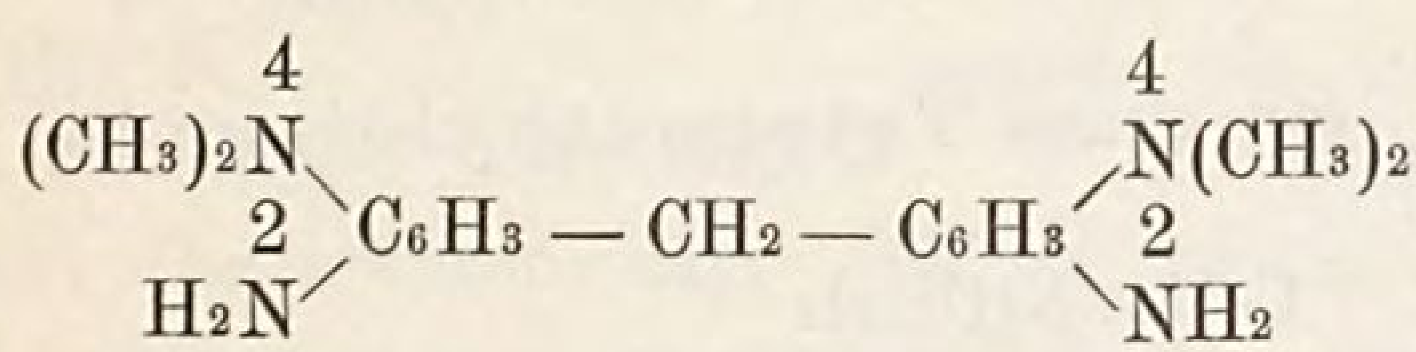
aus, das bei Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin entsteht:

$$CH_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + (CH_3)_2N . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

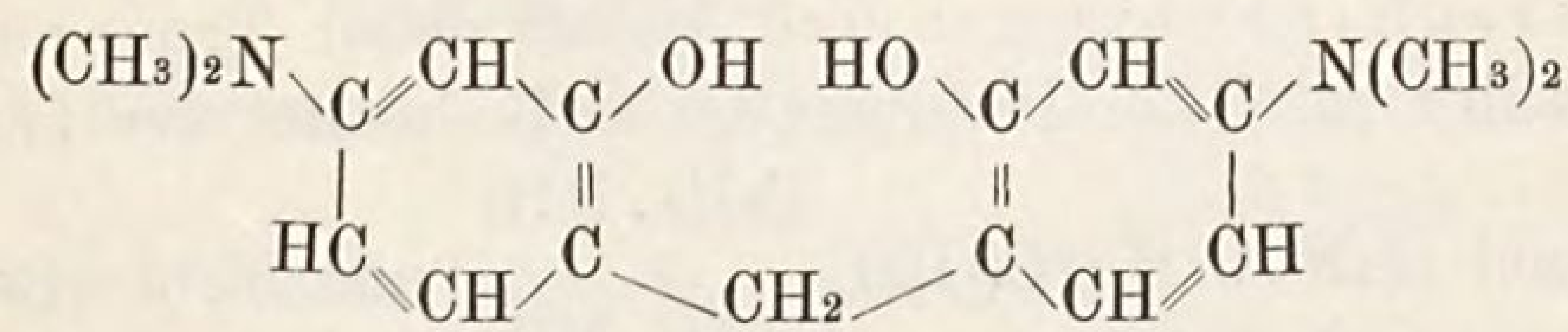
Dies Diphenylmethanderivat wird mit Schwefel geschmolzen und gleichzeitig Ammoniak übergeleitet; aus der Schmelze lässt sich dann mit Salzsäure Auramin erhalten. (Es entsteht wohl intermediär das dem Tetramethyldiamidobenzophenon entsprechende Thioketon, das sich mit Ammoniak zur Auraminbase umsetzt). Das Auramin wird durch Natriumamalgam in ein Leukauramin $H_2N.CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$ verwandelt, das sich in Essigsäure mit blauer Farbe löst.

Auramin lässt sich als basischer Farbstoff auf der Faser durch Tannin fixieren und hat deshalb Bedeutung für Baumwollfärberei und Druckerei; es färbt rein gelb. (Das durch Einwirkung von Anilin daraus erhaltene Phenylauramin zeigt bräunliche Nuance und wird nicht verwendet.)

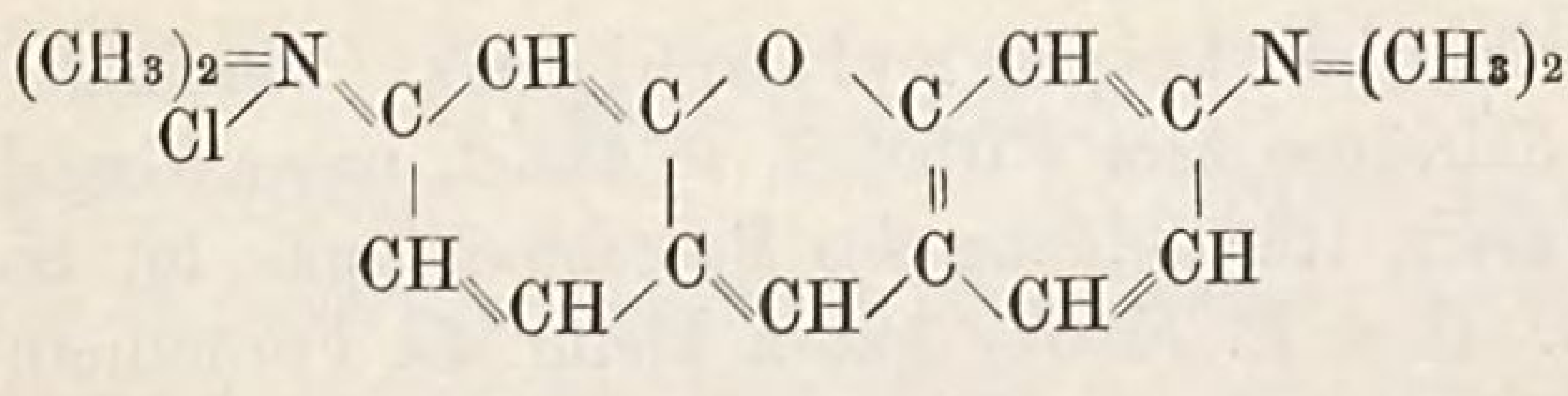
Der andere Diphenylmethanfarbstoff, das Pyronin G (s. o.), analog das entsprechende Aethylderivat Pyronin B lässt sich nach zwei Verfahren erhalten. Nach dem einen wird Tetramethyldiamidodiphenylmethan nitriert und dies Nitroprodukt reduziert. Man erhält so eine Tetramidoverbindung



. Wird diese diazotiert und durch Wasser in die entsprechende Dioxydiamidoverbindung



verwandelt, so lässt sich aus letzterer durch Oxydation und Wasserabspaltung unter Ringschluss das Pyronin



erhalten.

Die andere Methode stellt die erwähnte Dioxydiamidoverbindung durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylmetaamidophenol her:

$$CH_2O + 2C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown OH\end{matrix} = CH_2 = \left(C_6H_3\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown OH\end{matrix}\right)_2 + H_2O.$$

Das Pyronin besitzt in Lösung schön rote Färbung mit gelber Fluorescenz; färbt Seide und tannierte Baumwolle rosa.

2. **Triphenylmethanfarbstoffe.** Die Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich von p-Amido- und p-Hydroxyderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen ab, das Chlorhydrat des Pararosanilins

$$H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,C\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 = NH\,.\,HCl\end{matrix}$$

z. B. vom Triamidotriphenylmethan $H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NH_2\end{matrix}$,

das Aurin $HO\,.\,C_6H_4 - C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\,.\,OH \\ \diagdown C_6H_4 = O\end{matrix}$ von einem Trioxytriphenylmethan $HO\,.\,C_6H_4\,.\,CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4OH \\ \diagdown C_6H_4OH\end{matrix}$, das Malachitgrün

$C_6H_5\,.\,C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$ von einem Tetramethyldiamidotriphenylmethan $C_6H_5\,.\,CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\end{matrix}$. Es sind dies Farbstoffe vom Parachinontypus; doch kommt dieser Typus nur den Farbstoffen selbst zu. Beim Pararosanilin z. B. kommt der freien Base die Formel $H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,C(OH)\begin{matrix}\diagup C_6H_4\,.\,NH_2 \\ \diagdown C_6H_4\,.\,NH_2\end{matrix}$ und nicht etwa

$H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,C\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 = NH\end{matrix}$ zu, also die Formel des um 1 Mol. Wasser reicheren Triamidotriphenylcarbinols. Vereinigt sich dieses mit 1 Mol. Salzsäure zum Farbstoff, so findet, unter Abspaltung dieses Molekuls Wasser, Rückbildung des Parachinontypus im Sinne obiger Formel statt. *O. u. E. Fischer* gaben hiefür die Formulierung

$H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,C\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 - NH\,.\,HCl\end{matrix}$ (C und NH durch einen Bindestrich verbunden); es ist das wesentlich die gleiche

Formel, nur basiert sie auf der älteren Schreibweise des Chinon's

$$O - C\begin{matrix} \diagup CH - CH \diagdown \\ \diagdown CH = CH \diagup \end{matrix}C - O$$

, während die neuere Formulierung der neueren Schreibweise dieses Körpers

$$O = C\begin{matrix} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH = CH \diagup \end{matrix}C = O$$

entspricht.

Die Leukoverbindungen dieser Farbstoffe sind die oben erwähnten p-Amido- und p-Hydroxytriphenylmethane; durch Oxydation gehen sie in die entsprechenden Carbinole, bezw. in die Farbstoffe über.

Wir haben zu besprechen Rosanilinfarbstoffe, Rosolsäurefarbstoffe und Phtaleïne.

A. **Rosanilinfarbstoffe.** Die Rosanilinfarbstoffe (im weiteren Sinne) leiten sich ab vom Diamido- und Triamidotriphenylmethan und seinen Homologen; es seien zuerst die Diamidoderivate besprochen, die vom Tetramethyl- und vom Teträthyldiamidotriphenylmethan abstammen.

Das Malachitgrün, Bittermandelölgrün

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$$

wurde von *O. Fischer* durch Oxydation seiner Leukoverbindung, des Tetramethyldiamitriphenylmethans

$$C_6H_5 . CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

erhalten. Dies entsteht bei Kondensation von Bittermandelöl (Benzaldehyd) mit Dimethylanilin:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_5 . N(CH_3)_2 = C_6H_5 . CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + H^2O.$$

Seine Oxydation erfolgt in verdünnter salzsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd:

$$C_6H_5 . CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix} + HCl + O = C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{matrix} + H_2O.$$

Da diese Methode des damaligen hohen Preises des Bittermandelöls wegen (vor der technischen Gewinnung, s. pag. 1009) nicht durchführbar erschien, stellte man das Grün anfangs nach der kurz darauf von *Döbner* angegebenen Methode aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin her; hiebei entsteht direkt der Farbstoff:

$$C_6H_5CCl_3 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{array} + 2HCl.$$

Der Farbstoff liefert bei grossem Säureüberschuss schwach gelbe, zweisäurige Salze. Die durch Alkali aus dem Farbstoff geschiedene farblose Base ist das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$$C_6H_5 . C(OH)\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{array}$$; bei der Behandlung mit Säuren geht sie unter Wasserspaltung wieder in den Farbstoff über.

Im Handel findet sich der Farbstoff als Chlorzinkdoppelsalz $3\left[C_6H_5 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{array}\right] . 2ZnCl_2 . 2H_2O$ (in glänzenden gelbgrünen Prismen oder als grünliches Pulver) oder als Oxalat

$$\left[C_6H_5 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2 . O . C_2O_2 . O . (CH_3)_2N = C_6H_4 \diagup \end{array}\begin{array}{r} (CH_3)_2NC_6H_4 \diagdown \\ C . C_6H_5 . \end{array}\right]$$

$. 2C_2O_4H_2$ (in grünen glänzenden Blättchen).

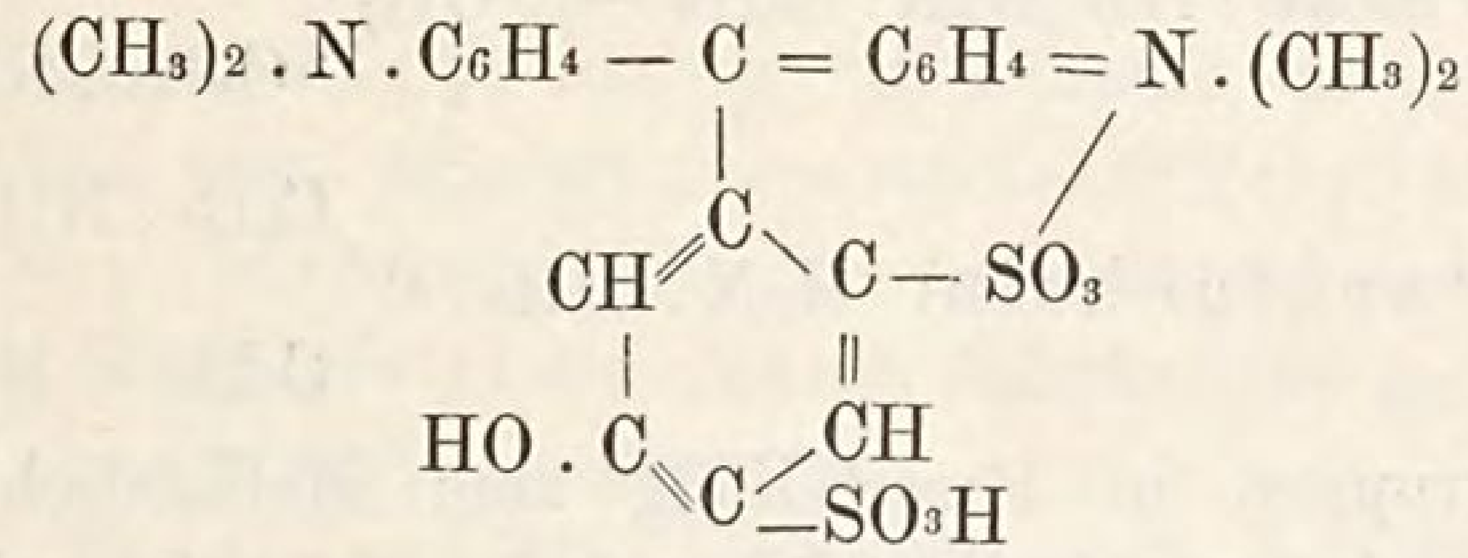
Die dem Malachitgrün entsprechende Aethylverbindung (aus Diäthylanilin) kommt als Brillantgrün

$$C_6H_5 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(C_2H_5)_2 . SO^4H \end{array}$$ (goldglänzende Krystalle) in den Handel.

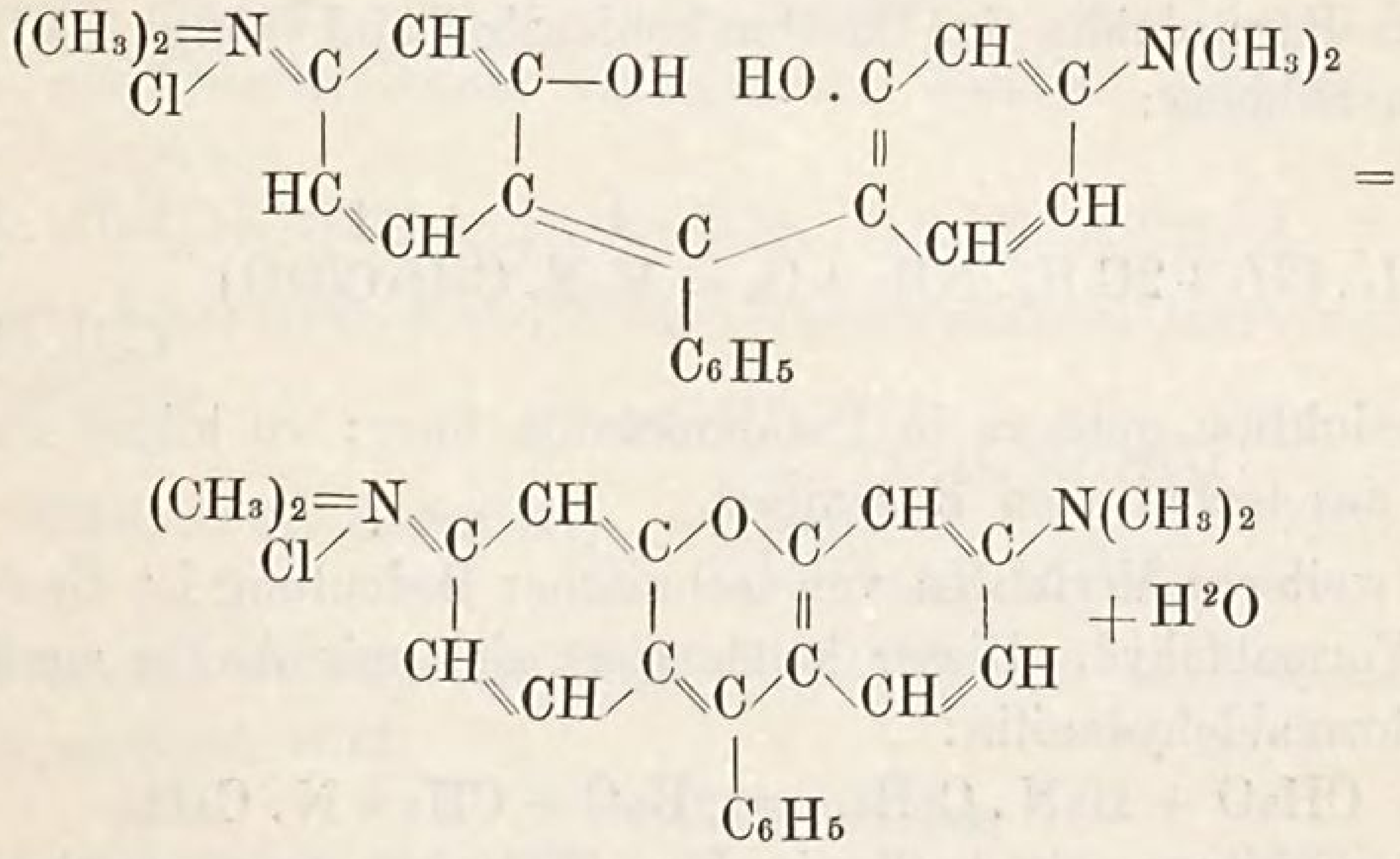
Säuregrün S, Lichtgrün S ist das Natriumsalz einer Sulfosäure des Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols. Wird erhalten durch Einwirkung von Aethylbenzylanilin auf Benzaldehyd, Sulfonierung der so erhaltenen Leukobase und Oxydation; die Sulfogruppe sitzt im Kern des Benzylrestes.

Als Patentblau wird die Sulfosäure des hydroxylierten Malachitgrüns bezeichnet. Kondensiert man m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin oder analogen Basen, ersetzt (durch Reduktion und Diazotierung) die Nitrogruppe durch Hydroxyl und sulfoniert die so erhaltene Leukobase, so erhält man eine Disulfosäure, die durch Oxydation in den Farbstoff übergeht. „Die entstehenden Farbstoffsäuren enthalten die eine Sulfogruppe vermutlich in Parastellung, die andere in Orthostellung zum Methankohlenstoff. Durch diese Konfiguration erhält der Körper Eigenschaften, welche von denen der übrigen sul-

fonierten Triphenylmethanfarbstoffe völlig abweichen. Diese entsprechen sonst nur im freien Zustande den gefärbten Anhydriden, während ihre neutralen Salze ungefärbt und ohne Zweifel Carbinole sind. Die Disulfosäure des Oxymalachitgrüns aber wird durch Alkalien nicht verändert, ein Umstand, welcher hauptsächlich die grosse Wichtigkeit, welche das Produkt für die Färberei erlangt hat, bedingt.“ (*Nietzki.*) Das einfachste Patentblau hat die Konstitutionsformel:



Die ebenfalls vom Diamidotriphenylmethan derivierenden Rosamine unterscheiden sich von den Malachitgrünen durch das Vorhandensein eines die amidierten Kerne verbindenden Sauerstoffatomes; schliessen sich an die Pyronine an. Sie werden erhalten durch Kombination von Benzotrichlorid mit Dimethylmetaamidophenol; es entsteht zunächst ein Dihydromalachitgrün, das sich zu Rosamin condensiert:



Die Rosaminsalze bilden blaurote, gelb fluorescierende Lösungen; auf Seide erzeugen sie ein blaustichiges Rosa mit gelber Fluorescenz.

Als Azogrün wird ein Farbstoff bezeichnet, der teils Azofarbstoff, teils Rosanilinfarbstoff ist. Zu seiner Darstellung reduziert man das m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, diazotiert und kuppelt die Diazoverbindung mit Salicylsäure; er hat die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} HOCO \\ HO \end{array} \!\!\!\!\searrow\!\!\!\!\nearrow C_6H_3 . N = N . C_6H_4 . C \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \searrow C_6H_4 = N(CH_3)_2R. \end{array}$$

Gehen wir nun zu den Triamidotriphenylmethanfarbstoffen über und beginnen mit dem einfachsten, dem Pararosanilin.

Das Pararosanilin $H_2N . C_6H_4 - C(OH) \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4 . NH_2 \\ \searrow C_6H_4 . NH_2 \end{array}$, als

Chlorhydrat, (Parafuchsin) $H_2N . C_6H_4 . C \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4 . NH_2 \\ \searrow C_6H_4 = NH . HCl \end{array}$,

hat die Amidogruppen in Parastellung zum Methankohlenstoff. Es entsteht durch Oxydation seiner Leukoverbindung, des Triamidotriphenylmethans, dann durch Erhitzen von Aurin $HO . C_6H_4 . C \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4 . OH \\ \searrow C_6H_4 = O \end{array}$

mit Ammoniak; wird synthetisch erhalten durch Kondensation von Paranitrobenzalhedyd mit Anilin (der Malachitgrünsynthese entsprechend), ferner durch Oxydation von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin mit Arsensäure und sonstigen Oxydationsmitteln. Im letzteren Falle liefert das Paratoluidin den Methankohlenstoff und erfolgt die Synthese nach dem Schema:

$$\overset{4}{H_2N} . \overset{1}{C_6H_4} . CH_3 + 2C_6H_5 . NH_2 + O_3 = \overset{4}{H_2N} . \overset{1}{C_6H_4}C(OH) \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4 . \overset{4}{NH_2} \\ \quad\;\; 4 \\ \searrow C_6H_4 . NH_2 \end{array} .$$

Durch Reduktion geht es in Paraleukanilin über; es bildet einen Bestandteil des technischen Rosanilins.

Ein weiteres Verfahren von technischer Bedeutung ist die Synthese mittelst Formaldehyd. Dieser kondensiert sich mit Anilin zunächst zu Anhydroformaldehydanilin:

$$CH_2O + H_2N . C_6H_5 = H_2O + CH_2 = N . C_6H_5,$$

das durch Erhitzen mit Anilin in Diamidodiphenylmethan übergeht:

$$CH_2 = N . C_6H_5 + C_6H_5NH_2 = CH_2 \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4NH_2 \\ \searrow C_6H_4NH_2 \end{array} .$$

Wird letzteres mit salzsaurem Anilin und Anilin bei Gegenwart eines Oxydationsmittels erhitzt, so liefert es p-Fuchsin:

$$HCl.H_2N.C_6H_5 + CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2\\ \diagdown C_6H_4NH_2\end{matrix} + O_2 =$$

$$H_2N.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2\\ \diagdown C_6H_4 = NH.HCl\end{matrix} + 2H_2O.$$

Diazotiert man das durch Reduktion des Pararosanilins entstehende Paraleukanilin (Triamidotriphenylmethan) und kocht die entstehende Tridiazoverbindung mit Alkohol, so geht diese in Triphenylmethan über. Nitriert man umgekehrt Triphenylmethan, so entsteht ein Trinitroderivat, das durch Reduktion ein Triamidoderivat des Triphenylmethans liefert; dies geht bei Oxydation wieder in Pararosanilin über.

An das Pararosanilin schliessen sich an Methylviolett und Methylgrün. Das Methylviolett wird technisch erhalten durch andauerndes Erwärmen von Dimethylanilin mit Kupfervitriol oder Kupferchlorid, Phenol und Kochsalz oder Sand auf 50—60°. Es entsteht dabei eine unlösliche Kupferchlorürdoppelverbindung des Violetts; diese wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt oder man führt durch Eisenchlorid das Kupferchlorür in Kupferchlorid über; letzteres verbindet sich nicht mit dem Violett und dies kann ausgesalzen werden. Der Prozess verläuft vermutlich in der Weise, dass durch Oxydation zunächst aus Dimethylanilin Formaldehyd entsteht unter Bildung von Monomethylanilin:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + O = C_6H_5.NHCH_3 + CH_2O.$$

Dieser Formaldehyd bildet mit Dimethylanilin Tetramethyldiamidodiphenylmethan

$$CH_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O,$$

das mit einem weiteren Molekul Dimethylanilin zu Hexamethylpararosanilin oxydiert wird:

$$(CH_3)_2N.C_6H_5 + CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + O_2 + HCl =$$

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl\end{matrix} + 2H^2O.$$

Da bei diesen Kondensationen aber immer (vergl. oben) Monomethylanilin zugegen ist, entstehen neben diesem hexamethylierten

Violett auch niedriger methylierte Farbstoffe; es ist das *Methylviolett* deshalb ein Gemenge der Chlorhydrate von Hexamethyl-, Penta- und Tetramethylrosanilin. Die blaue Nuancierung steigt mit der Anzahl der Methylgruppen; durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Violettbase, wobei noch freie Amidwasserstoffe durch Benzylreste ersetzt werden, erhält man die *benzylierten Violette*, von denen auch die im Handel vorkommenden Sulfosäuren, *Säureviolette*, sich ableiten.

Ein reines Hexamethylrosanilinderivat ist das *Krystallviolett*, das nach zwei Methoden erhalten wird. Behandelt man das durch Umsetzung von Carbonylchlorid mit Dimethylanilin (vgl. pag. 1040) entstehende Tetramethyldiamidobenzophenon mit Carbonylchlorid (oder Phosphorchloriden), so entsteht das Chlorid desselben, das in zwei tautomeren Formen zu existieren scheint:

$$Cl_2 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{und} \quad Cl . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{array} .$$

Das letztere reaktionsfähige blaue Chlorid liefert mit Dimethylanilin direkt das *Violett*

$$(CH_3)_2 . N . C_6H_5 + ClC\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . N(CH_3 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{array} =$$

$$HCl + (CH_3)_2N . C_6H_4 . C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{array} .$$

Die andere Darstellungsmethode geht von dem durch Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons in alkalischer Lösung entstehender Tetramethyldiamidobenzhydrol aus. Dies verbindet sich mit Dimethylanilin zu Hexamethylparaleukanilin:

$$(CH_3)_2N . C_6H_5 + HO . CH\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} =$$

$$H_2O + (CH_3)_2NC_6H_4 . CH\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} .$$

Letzteres geht durch Oxydation mit Bleioxyd in alkalischer Lösung in das Violett über.

Behandelt man Methylviolett mit Chlor- (oder Jod)methyl, so geht es in das *Methylgrün* über. Es werden Tetra- und Pentamethyl-

rosanilin zunächst in Hexamethylrosanilin übergeführt und dies verbindet sich mit 1 Mol. Chlormethyl zu Methylgrün, dem Chlormethylat des Hexamethylpararosanilins

$$(CH_3)_2N.C_6H_4-C\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2.CH_3Cl\\ \diagdown C_6H_4=N(CH_3)_2Cl\end{matrix}.$$

Ausser dem eigentlichen Methylgrün wird auch durch Behandlung von Violett mit Aethylchlorid ein gelbstichiges Aethylgrün dargestellt. Kommen im Handel meist als Chlorzinkdoppelsalze vor; färben Seide und tannierte Baumwolle direkt; um Wolle zu färben, muss man das Bad ammoniakalisch machen oder die Wolle (durch Einlegen in eine angesäuerte Lösung von unterschwefligs. Natron) zuvor mit Schwefel imprägnieren.

Von einem dem Pararosanilin isomeren Pseudorosanilin

$$\overset{3}{H_2N}.\overset{1}{C_6H_4}.C(OH)\begin{matrix}\diagup \overset{4}{C_6H_4}.NH_2\\ \diagdown C_6H_4.NH_2\end{matrix}\ 4$$

leitet sich ein Echtgrün ab. Das Pseudorosanilin bildet ein violettes einsäuriges Salz, das des Pararosanilins ist rot; das Hexamethylderivat des Pseudorosanilins ist ein grüner, das des Pararosanilins (das Methylviolett) ein violetter Farbstoff. Die Metastellung des einen Stickstoffatoms, bei Parastellung nur der beiden anderen, bringt Pseudorosanilin in Beziehung zu den Derivaten des p-Diamidotriphenylcarbinols, also zum Malachitgrün.

Echtgrün wird in folgender Weise erhalten: Es wird m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin kondensiert. Das so entstehende m-Nitro-tetramethyl-p-diamidotriphenylmethan

$$NO_2.C_6H_4.CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4.N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$$

wird reduziert zu Tetramethylpseudoleukanilin und dies durch Benzylchlorid in Dibenzyltetramethylpseudoleukanilin

$$(C_6H_5CH_2)_2N.C_6H_4.CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

verwandelt. Durch Sulfonierung im Benzylrest entsteht daraus eine Disulfosäure, deren Natriumsalz das Echtgrün bildet.

Dem Pararosanilin ist homolog das Rosanilin, dessen freie Base die Formel eines Triamidodiphenyltolylcarbinols

$$\begin{array}{l} H_2N \\ CH_3 \end{array} \!\!\!\!>\! C_6H_4 . C(OH) \!<\!\! \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{array},$$

dessen Chlorhydrat die Formel $\begin{array}{l} H_2N \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C_6H_4 . C \!<\!\! \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4 = NH . HCl \end{array}$ zukommt. Letzteres bildet (neben p-Fuchsin) den Hauptbestandteil des technischen Fuchsin's (Diamantfuchsin, Rubin, Magenta, Anilinrot). Es bildet sich bei Oxydation von gleichen Molekulen Anilin, Ortho- und Paratoluidin, wobei letzteres (vgl. pag. 1046) den Methankohlenstoff liefert:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_4 \!<\!\! \begin{array}{l} CH_3(1) \\ NH_2(2) \end{array} + C_6H_4 \!<\!\! \begin{array}{l} CH_3(1) \\ NH_2(4) \end{array} + O_3 =$$

$$\begin{array}{l} H_2N \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C_6H_4 . C(OH) \!<\!\! \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{array} + 2H_2O.$$

Als Oxydationsmittel wird Arsensäure oder Nitrobenzol benutzt. Beim älteren Arsensäureverfahren wird das Basengemisch („Rotanilin, vgl. pag. 1007), mit syrupöser Arsensäure in einem gusseisernen Schmelzkessel unter Umrühren 6—8 Stunden lang auf circa 190° erhitzt. (Der Kessel steht mit einer Vorlage in Verbindung, in der sich ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin = echappé, Anilin für Safranin, vgl. pag. 1007, kondensiert.) Die Schmelze wird mit Wasser unter Druck ausgekocht; es geht Fuchsin unter Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes (Fuchsinrückstand) in Lösung. Die Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Lösung befindlichen Arseniate und Arsenite des Rosanilins in die Natriumsalze dieser Säuren und in Rosanilinchlorhydrat (das eigentliche Fuchsin) zerlegt werden; letzteres scheidet sich beim Erkalten ziemlich vollständig ab. Es wird durch Umkrystallisieren in grossen cantharidenglänzenden Krystallen (Diamantfuchsin) erhalten. Aus den ersten, arsenhaltigen Laugen lässt sich durch fraktionierte Fällung mit Soda Chrysanilin gewinnen (s. sp.). Die Flüssigkeit wird darauf mit Kalk versetzt, um die Arsensäuren als Kalksalze niederzuschlagen; aus diesen „Arsenrückständen" lässt sich die arsenige Säure regenerieren (vgl. pag. 244).

Nach dem neueren Nitrobenzolverfahren erhitzt man Rotanilin (nach partieller Sättigung mit Salzsäure) mit Nitrobenzol und etwas Eisen. Das Nitrobenzol dürfte hiebei sich bildendes Eisenchlorür immer wieder zu Chlorid oxydieren, welch letzteres dann oxydierend auf das Rotanilin wirkt.

Fuchsin lässt sich auch durch den Formaldehydprozess (s. o.) gewinnen, durch den auch noch höhere Homologe zugänglich geworden sind. Das so erhaltene leichter lösliche Tritolylderivat hat als Neufuchsin Anwendung gefunden.

Die freie Rosanilinbase bildet farblose Blättchen, die sich an der Luft rot färben; durch Reduktion geht sie in Leukanilin über. Durch Digestion des Rosanilins (oder Fuchsin's) mit rauchender Schwefelsäure entsteht die Rosanilindisulfosäure; diese selbst und ihre sauren Salze sind rot gefärbt, ihre neutralen Salze farblos: letztere scheinen, analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe zu enthalten, in der freien Säure scheint zwischen Sulfo- und Amidogruppe Salzbildung stattzufinden. Das Natriumsalz ist das Fuchsin S (Säurefuchsin).

Erhitzt man Rosanilin in Alkohollösung mit Jodmethyl (oder Jodäthyl), so erhält man, indem Amidowasserstoffe durch Methylgruppen substituiert werden, violette Farbstoffe, das (rotstichige) Hofmann's Violett, das als salzs. Salz

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup C_6H_4 . NH . CH_3 \\ & C_6H_3 . C & \\ CH_3 . HN \diagup & & \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)HCl \end{matrix}$$

im Handel ist, dem aber im früher besprochenen Methylviolett starke Konkurrenz erwachsen ist; ihm entspricht auch ein Jodgrün, das Dijodmethylat des Trimethylrosanilins.

Ersetzt man im Rosanilin Amidwasserstoff durch Phenylgruppen (Behandlung mit Anilin, vgl. pag. 1008), so entsteht Anilinblau. Es bilden sich successive Monophenyl-, Diphenyl- und Triphenylrosanilin, deren salzs. Salze in Lösung rotviolett, blauviolett, blau erscheinen. Die blaueste Nummer enthält vorwiegend salzs. Triphenylrosanilin (neben dem Pararosanilinderivat), ist also hauptsächlich

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ & C_6H_4 . C & \\ C_6H_5 . HN \diagup & & \diagdown C_6H_4 = NC_6H_5 . HCl \end{matrix} ;$$

es entsteht, wenn dem Reaktionsgemisch etwas Benzoesäure zugesetzt wird. Wird auch als Spritblau bezeichnet; geht durch Sulfonieren in Sulfosäuren über, von denen das Natronsalz der Monosulfosäure als Alkaliblau, das saure Natronsalz der Disulfosäure als Wasserblau für Seide, das Gemenge von Tri- und Tetrasulfosäure oder ihren sauren Natronsalzen als Wasserblau für Baumwolle im Handel sind.

Das sehr rein blaue Diphenylaminblau, durch Erhitzen von Diphenylamin mit Kohlenstoffsesquichlorid oder Oxalsäure erhalten, ist

wohl identisch mit dem Triphenylpararosanilin, das aus Pararosanilin und Anilin (bei Gegenwart von Benzoesäure) erhalten wird und das ältere Diphenylaminblau fast verdrängt zu haben scheint.

Schliesslich sei noch zweier vom Diphenylnaphtylmethan derivierender Farbstoffe gedacht, des Victoriablau's und des Nachtblau's. Ersteres entsteht durch Kombination des Tetramethyldiamidobenzophenonchlorides mit Phenyl-α-naphtylamin:

$$C_6H_5.NH.C_{10}H_7 + Cl.C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \end{cases} =$$

$$HCl + (CH_3)_2N.C_6H_4.C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6=NC_6H_5.HCl, \end{cases}$$

letzteres ist das entsprechende p-Tolyl-α-naphtylaminderivat:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.C\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6=N(C_6H_4.CH_3)HCl \end{cases}.$$

B. **Rosolsäurefarbstoffe.** Die hieher gehörigen Farbstoffe entsprechen den Rosanilinfarbstoffen, wenn man sich in diesen $—NH_2$ durch $—OH$ und $=NH$ durch $=O$ ersetzt denkt. Auch hier haben wir bei dem Uebergang der entsprechenden Carbinole in den Farbstoff Wasserabspaltung; das Aurin $HO.C_6H_4—C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4=O \end{cases}$ ist z. B. das chinoide Anhydrid eines Trioxytriphenylcarbinols

$$HO.C_6H_4.C(OH)\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{cases}.$$

Die hieher gehörigen, sämtlich sauren Farbstoffe sind gelb gefärbt; ihre Salze lösen sich in Wasser mit roter Farbe. Sie werden als Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie gebraucht.

Zu erwähnen sind zunächst Aurin und Rosolsäure. Das Aurin (s. o.) entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert, vielleicht unter Bildung nascierender Kohlensäure:

$$CO^2 + 3C_6H_5.OH = HO.C_6H_4.C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4=O \end{cases} + 2H^2O.$$

Durch Reduktion geht es in Leukaurin

$HO.C_6H_4.CH\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$ über; Ammoniak verwandelt in Pararosanilin;

umgekehrt lässt sich Pararosanilin durch Diazotieren und Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser in Aurin überführen.

Die durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure entstehende R o s o l s ä u r e (C o r a l l i n) hat die Formel $\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ OH \diagup \end{matrix} C_6H_3 . C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 . OH \\ \diagdown C_6H_4 = O \end{matrix}$; bei ihrer Bildung liefert das Kresol den Methankohlenstoff. (Sie ist vermutlich mit der von *Runge* aus Destillationsrückständen des rohen Phenols erhaltenen Rosolsäure identisch.)

Erhitzt man Aurin mit Ammoniak, so erhält man ein Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin, das r o t e C o r a l l i n (P a e o n i n); beim Erhitzen mit Anilin entsteht das A z u l i n.

Als C h r o m v i o l e t t kommen A u r i n t r i c a r b o n s ä u r e und Homologe in den Handel, erstere z. B.

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ HOCO \diagup \end{matrix} C_6H_3 . C \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown O \end{matrix} \end{matrix},$$

entstanden durch Kondensation von Formaldehyd mit Salicylsäure unter gleichzeitiger Oxydation.

C. **Phtaleïne.** Ersetzt man ein Carbonylsauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids $\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad CO \\ CO-O \diagup \end{matrix}$ durch zwei Phenylgruppen, indem man auf das Chlorid der Phtalsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad CCl_2 \\ CO-O \diagup \end{matrix}$ bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Benzol einwirken lässt, so entsteht nach

$$\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad CCl_2 \\ CO-O \diagup \end{matrix} + 2C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad C \\ CO-O \diagup \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} + 2HCl$$

das P h t a l o p h e n o n, das innere Anhydrid der T r i p h e n y l c a r b i n o l o r t h o c a r b o n s ä u r e $HO . CO . C_6H_4 . C(OH) \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$, die durch Reduktion in T r i p h e n y l m e t h a n c a r b o n s ä u r e $HO.CO.C_6H_4.CH \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$ übergeführt werden kann. Lässt man auf Phtalsäureanhydrid bei

Gegenwart von konz. Schwefelsäure Phenol wirken, so entsteht das Phenolphtaleïn $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown\;\diagup C_6H_4.OH \\ |\qquad\quad C \\ CO\text{-}O\diagup\;\diagdown C_6H_4.OH \end{array}$, der bekannte Indikator.

Dieses Phenolphtaleïn ist, wie das Phtalophenon, nicht gefärbt; dagegen bildet es lebhaft gefärbte Salze. Es findet bei Bildung dieser gefärbten Salze jedenfalls unter Sprengung des Lactonrings Bildung der chinoiden Form statt; aus $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown\;\diagup C_6H_4.OH \\ |\qquad\quad C \\ CO\;O\diagup\;\diagdown C_6H_4.OH \end{array}$ entsteht z. B. das Natriumsalz $NaO.CO.C\begin{array}{l}\diagup C_6H_4OH \\ \diagdown C_6H_4=O\end{array}$. Neben dem Phenolphtaleïn entsteht bei obiger Einwirkung in geringer Menge durch Orthokondensation (Anhydridbildung zwischen den beiden Hydroxylen) das Fluoran $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown\;\diagup C_6H_4\diagdown \\ |\qquad\quad C\qquad\quad O \\ CO\;O\diagup\;\diagdown C_6H_4\diagup \end{array}$ und dieser Körper kann als Muttersubstanz des Fluoresceïns, des Anhydrides des Resorcinphtaleïns $\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown\;\diagup C_6H_3-OH \\ |\qquad\quad C\qquad >O \\ CO\cdot O\diagup\;\diagdown C_6H_3-OH \end{array}$, entstehend durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin (Metadioxybenzol) angesehen werden. Analoge Derivate entstehen bei Kondensation des Anhydrides mit anderen mehrwertigen Phenolen, die zwei Hxdroxyle in der Metastellung enthalten. Das Fluoresceïn enthält die Hydroxyle in Para-, das verbindende Sauerstoffatom in Orthostellung zum Methankohlenstoff, der die drei Benzolringe zusammenhält; die Carbonylgruppe steht hiezu in der Orthostellung; es enthält also einen sechsgliedrigen Ring $\begin{array}{c} \diagdown\quad\diagup O\diagdown\quad\diagup \\ >C_6\qquad C_6< \\ \diagup\quad\diagdown C\diagup\quad\diagdown \\ \diagup\diagdown \end{array}$, der an und für sich als Chromophor wirkt (vgl. Xanthon!).

Dem gelben Fluorescein und wohl auch seinen Salzen kommt obige Konstitution zu; den roten bromierten Fluoresceïnen (Eosinen) (und auch den Rhodaminen) dürfte die chinoide Form des Fluoresceïns $HO.CO.C_6H_4.C\begin{array}{l}\diagup C_6H_4-OH \\ \qquad\qquad >O \\ \diagdown C_6H_4=O\end{array}$ zu Grunde liegen.

Das Phenolphtaleïn hat nur als Indikator Bedeutung; als Aurotin (gelb) kommt das Tetranitrophenolphtaleïn als Natriumsalz in den Handel. Das Fluoresceïn entsteht durch Erhitzen eines Gemenges

von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin auf 190—200°; bildet dunkelgelbe Krystalle, die sich in Alkalien gelbrot (mit grüner Fluorescenz) lösen.

Behandelt man Fluoresceïn mit Brom, so entsteht durch Eintritt von 4 Bromatomen an Stelle von 4 Wasserstoffatomen das Eosin (Tetrabromfluoresceïn). Dies Eosin wird durch Schmelzen mit Alkali in Phtalsäure und Dibromresorcin gespalten, hat also die Konstitution

$$HO.CO.C_6H_4.C\begin{cases} C_6HBr_2-OH \\ \qquad\qquad > O \\ C_6HBr_2=O \end{cases}$$

. Krystallisiert aus Alkohol in gelbroten, alkoholhaltigen Krystallen, ist in Wasser fast unlöslich, bildet mit Alkali leicht lösliche, gelb fluorescierende zweibasische Salze. Die Natrium- oder Kaliumsalze des Tetrabromfluoresceïns (auch der niedrigeren Bromierungsstufen) bilden das wasserlösliche Eosin; erzeugen auf Wolle und Seide prachtvoll rote (bei Seide fluorescierende) Färbungen. Zur technischen Gewinnung wurde früher eine alkalische Fluoresceïnlösung mit einer Lösung von Brom in Alkali gemischt und dann Säure zugesetzt. Jetzt suspendiert man Fluoresceïn in Weingeist, setzt das Brom allmählich zu und erhitzt schliesslich zum Sieden. Es entsteht dabei Bromwasserstoff, den man durch Zusatz von Natriumchlorat als Brom regeneriert.

Bromiert man Fluoresceïn in Alkohol und erhitzt die bromwasserstoffhaltige Lösung unter Druck, so erhält man den Aethyläther des Eosins, das Monoäthyltetrabromfluoresceïn, als einbasische Säure, deren Salze weder in Wasser, noch in absolutem Alkohol, wohl aber in 50proz. Weingeist löslich sind. Auch durch Behandeln der Eosinsalze mit Alkylhaloïden lassen sich diese Derivate gewinnen. Die Eosinäther, besonders das Natrium- oder Kaliumsalz des Aethyläthers, sind als Spriteosin oder Primerose à l'alcool im Handel; giebt etwas bläulicheren Ton als das Eosin.

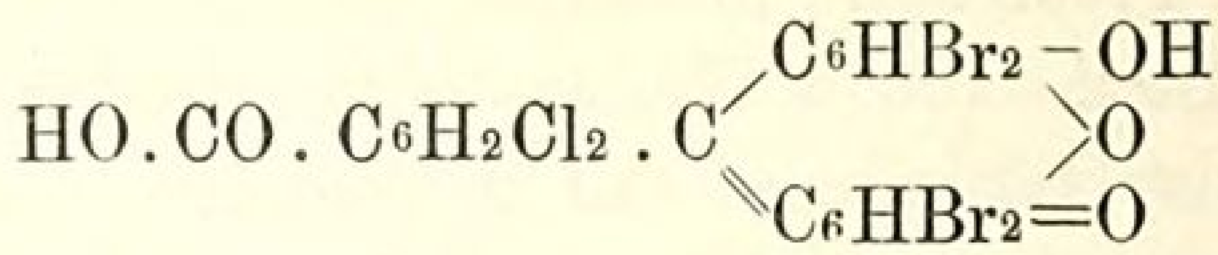
Als Erythrosin kommen die den Eosinen entsprechenden Jodderivate, besonders des Tetrajodfluoresceïn

$$HO.CO.C_6H_4.C\begin{cases} C_6HJ_2-OH \\ \qquad\qquad > O \\ C_6HJ_2=O \end{cases}$$

in den Handel; zeigen bläulichere Nuance.

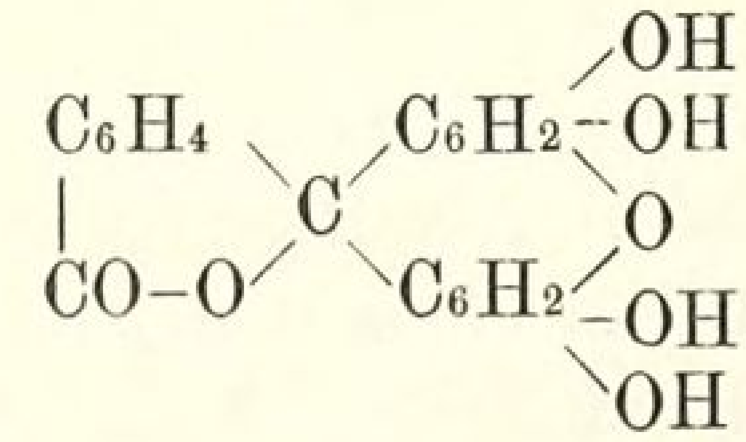
Das Dinitrodibromfluoresceïn $HO.CO.C_6H_4.C\begin{cases} C_6HBr(NO_2)-OH \\ \qquad\qquad\qquad > O \\ C_6HBr(NO_2)=O \end{cases}$, aus Dinitrofluoresceïn und Brom oder aus Di- und Tetrabromfluoresceïn mit Salpetersäure zu erhalten, bildet als Natriumsalz das Safrosin oder Eosinscharlach.

Lässt man Resorcin auf gechlorte Phtalsäuren einwirken und bromiert das so erhaltene, im Phtalsäurerest gechlorte Dichlor-, resp. Tetrachlorfluoresceïn, so erhält man ein Tetrabromdichlorfluoresceïn

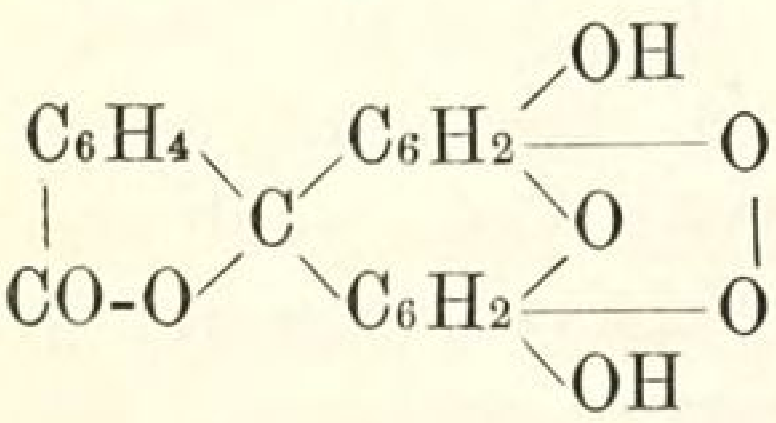
,

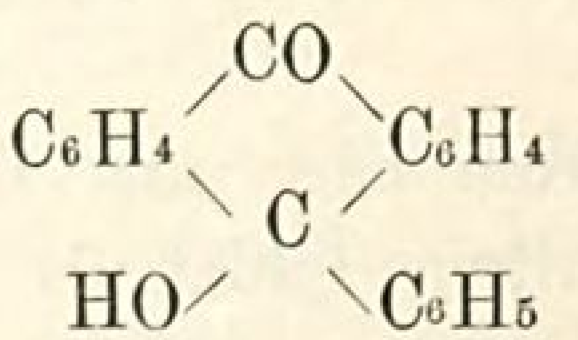
bezw. ein Tetrabromtetrachlorfluoresceïn, deren wasserlösliche Alkalisalze als Phloxin, deren Aethyläther als Cyanosin Verwendung finden. Die entsprechenden Tetrajodderivate sind als Rose bengale im Handel.

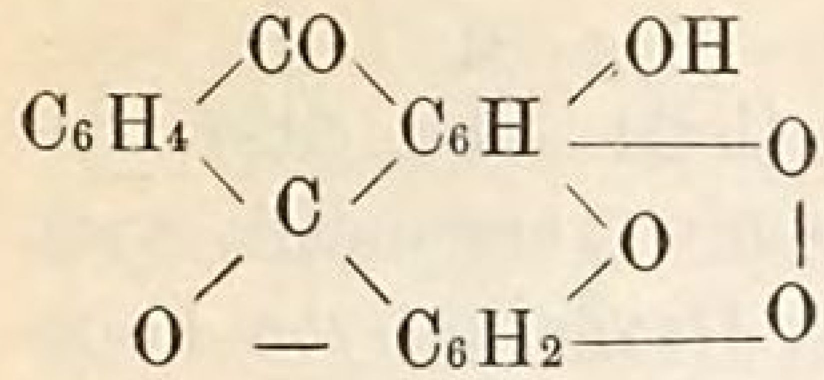
Wirkt Pyrogallol (resp. Gallussäure, vergl. pag. 1010) auf Phtalsäureanhydrid ein, so findet Kondensation statt zu einem Phtaleïn-

anhydrid  ; durch den Luftsauerstoff findet aber

gleichzeitig Oxydation statt, indem 2 Hydroxylgruppen in Chinonsauerstoff übergehen. Es entsteht das Galleïn, dem *Baeyer* die Formel

 giebt, von dem *Nietzki* vermutet, dass die beiden Sauerstoffatome in einem Kerne eine Orthochinongruppe bilden. Bildet grünschillernde Krystalle oder ein braunrotes Pulver; bildet mit Thonerde und Chromoxyd grauviolette Lacke; wird in Druckereien verwendet. Erhitzt man Galleïn mit konz. Schwefelsäure, so entsteht Coeruleïn, das beim Drucken olivengrüne Töne liefert (Thonerde- und Chromlacke); bildet mit Alkalibisulfiten farblose, lösliche Verbindungen, in welcher Form es beim Drucken verwendet wird. Liefert bei Destillation mit Zinkstaub Phenylanthracen, leitet sich nach

Buchka von Phenylanthranol  ab und soll der Formel

 entsprechen.

Hier schliessen sich dann noch an die Rhodamine, die Phtaleïne des Metaamidophenols und seiner Derivate. Metaamidophenole kondensieren sich mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure; das Rhodamin des Handels scheint das Phtalein des Diäthylmetaamidophenols zu sein $HO.CO.C_6H_4.C\begin{cases} C_6H_3-N(C_2H_5)_2 \\ \quad\;\; >O \\ C_6H_3=N(C_2H_5)_2Cl \end{cases}$. (Die Rhodamine sind die Orthocarbonsäuren der Rosamine, vgl. pag. 1045). Die Nuance des Rhodamins ist ein prachtvolles Rot, das auf Seide prachtvolle Fluorescenz zeigt. — Auch Bernsteinsäureanhydrid liefert bei analoger Kondensation Rosamine analoger Konstitution, z. B. das Rhodamin S $HO.CO.C_2H_4-C\begin{cases} C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad\;\; >O \\ C_6H_3=N(CH_3)_2Cl \end{cases}$ (und das entsprechende Aethylderivat).

VI. **Chinonimidfarbstoffe.** Hier sind eine Reihe an die Indophenole und Indamine sich anschliessender Farbstoffe zusammenzufassen, die sich vom Chinonimid und Chinondiimid,

$$HN=C\begin{cases} CH=CH \\ CH=CH \end{cases}C=O \quad \text{und} \quad HN=C\begin{cases} CH=CH \\ CH=CH \end{cases}C=NH$$

ableiten. (Diese letzteren sind zwar in freiem Zustande unbekannt, dagegen kennen wir Derivate, z. B. Chinonchlorimid $ClN=C_6H_4=O$ und Chinondichlorimid $ClN=C_6H_4=NCl$.) Die Indophenole und Indamine entstehen durch gemeinsame Oxydation gleicher Molekule eines aromatischen Paradiamins und eines solchen Phenols, bezw. primären oder tertiären aromatischen Amins, das in Parastellung zum Hydroxyl, bezw. Stickstoff vertretbaren Wasserstoff enthält. Wenn man beispielsweise Paraphenylendiamin mit Anilin gemeinschaftlich oxydiert, entsteht aus ersterem vermutlich vorübergehend das um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondiimid; dies greift dann bei weiterer Oxydation in den Benzolkern des Anilins ein und zwar in die Parastellung zur Amidogruppe. Es entsteht also ein Indamin $HN=\overset{4}{C_6}H_4=N-\overset{1}{C_6}H_4-\overset{4}{N}H_2$. Durch Reduktion geht dies Indamin in seine Leukoverbindung,

das Paradiamidodiphenylamin $\overset{4}{H_2N} . C_6H_4 . \overset{1}{NH} . C_6H_4 . \overset{4}{NH_2}$ über, das umgekehrt durch Oxydation wieder in das Indamin verwandelt wird. Analog entstehen und verhalten sich die durch Oxydation von Paradiaminen und Phenolen entstehenden I n d o p h e n o l e, z. B.

$$O = C_6H_4 = N - C_6H_4 - NH_2.$$

Ausser den eigentlichen Indaminen und Indophenolen gehören in diese Klasse noch eine Reihe komplizierter Farbstoffe, die sich aber auf erstere zurückführen lassen, wie gezeigt werden soll.

1. **Indamine und Indophenole.** Das e i n f a c h s t e I n d a m i n, das P h e n y l e n b l a u ist die oben erwähnte Verbindung

$$HN = C_6H_4 = N - C_6H_4 - NH_2.$$

Ferner gehören hieher das *Bindschedler*'sche G r ü n und das T o l u y l e n b l a u. Ersteres, ein Tetramethylindamin, entsteht durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin, und salzs. Dimethylanilin:

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . NH_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 . HCl + O_2 =$$
$$Cl(CH_3)_2N = C_6H_4 = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2 + 2H_2O.$$

Die Lösung der Salze dieses Tetramethylindamins ist grün, Alkalien färben sie blau. Bei längerer Einwirkung letzterer wird unter Abspaltung von Dimethylamin das Indophenol P h e n o l b l a u gebildet:

$$Cl(CH_3)_2N = C_6H_4 = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2 + NaOH =$$
$$(CH_3)_2NH + O = C_6H_4 = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2 + NaCl.$$

Durch Wiederholung der Abspaltung gelangt man zum C h i n o n p h e n o l i m i d $O = C_6H_4 = N . C_6H_4(OH)$, dem Repräsentanten der einfachsten Indophenole.

Das T o l u y l e n b l a u entsteht durch gemeinschaftliche Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und Metatoluylendiamin, sowie durch Vermischen molekularer Mengen von salzs. Nitrosodimethylanilin $\underset{Cl\diagup}{(CH_3)_2 = N} = C_6H_4 = N . OH$ und Metatoluylendiamin:

$$\underset{Cl\diagup}{(CH_3)_2 = \overset{4}{N}} = C_6H_4 = \overset{1}{N} . OH + C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} \diagup \overset{2}{\underset{5}{}} NH_2 \\ \quad 4 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} =$$

$$H_2O + \begin{matrix} (CH_3)_2 \diagdown \\ C \diagup \end{matrix} \overset{4}{N} = C_6H_4 = \overset{1}{N} - C_6H_2(CH_3)\begin{matrix} \diagup \overset{2}{\underset{5}{}} NH_2 \\ \quad 4 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

Von I n d o p h e n o l e n ist das α-N a p h t o l b l a u, auch kurzweg I n d o p h e n o l genannt, anzuführen, das α-Naphtochinondimethylanilin-

imid $O=C_{10}H_6=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$, entstehend durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol oder durch gemeinschaftliche Oxydation (in alkalischer Lösung) von Amidodimethylanilin und α-Naphtol. Geht durch Reduktion in seine Leukoverbindung über, das Indophenolweiss $HO.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$, das leicht durch Oxydation wieder in Indophenol übergeht. Indophenol wird mit Indigo zusammen in der Küpe ausgefärbt; für Druckerei findet das durch Zinnacetat erhaltene Zinndoppelsalz der Leukoverbindung Verwendung. Das α-Naphtolblau löst sich in Säuren farblos; durch einen Ueberschuss wird es in α-Naphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten:

$$O=C_{10}H_6=N-C_6H_4-N(CH_3)_2+H_2O = O=C_{10}H_6=O$$
$$+H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

2. **Thiazime und Thiazone.** Die Thiazime und Thiazone entsprechen den Indophenolen und Indaminen, nur enthalten sie noch ein Schwefelatom, das in Orthostellung zum verbindenden Stickstoff beide Benzolreste mit einander verkettet. Sie leiten sich ab vom Thiodiphenylamin $C_6H_4\begin{matrix}\diagup S \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$; dem einfachsten Indamin $N\begin{matrix}\diagup C_6H_4.NH_2 \\ \diagdown C_6H_4=NH\end{matrix}$ entspricht das einfachste Thiazim $N\begin{matrix}\diagup C_6H_3-NH_2 \\ \diagdown C_6H_3=NH\end{matrix}\!\!>\!S$:

S und N stehen zu einander in der Orthostellung, die stickstoffhaltigen Gruppen zu einander in der Parastellung. Das Schwefelatom befestigt das Molekul und hebt die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren auf.

Sie entstehen durch Einführung von Amidogruppen in das Thiodiphenylamin und Oxydation der so gebildeten Leukokörper; gewöhnlich werden sie nach der *Lauth*'schen Reaktion durch Oxydation von Paradiaminen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff erhalten; es treten zwei Molekule unter Austritt eines Stickstoff- und Eintritt eines Schwefelatoms zu einem Thiazim zusammen.

Zu erwähnen wäre zunächst das Lauth'sche Violett (Thionin), das oben erwähnte einfachste Thiazim, und dann der einzige technisch ausgedehnter verwendete Farbstoff, das Tetramethylthionin oder das Methylenblau (Aethylenblau) $N\begin{matrix}\diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_3=N(CH_3)_2Cl\end{matrix}\!\!>\!S$, als Chlorzinkdoppelsalz im Handel. Zu seiner Darstellung reduziert man

nach dem älteren Verfahren eine stark saure Lösung von Nitrosodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff oder Zinkstaub. Das so erhaltene Dimethylparaphenylendiamin (= p-Amidodimethylanilin) wird bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid oxydiert und der Farbstoff durch Chlorzink und Kochsalz ausgesalzen. Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung:

$$2H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl + H_2S + 6FeCl_3 =$$

$$N\begin{array}{l} \diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad \rangle S \\ \diagdown C_6H_3=N(CH_3)_2Cl \end{array} + NH_4Cl + 6FeCl_2 + 6HCl.$$

(Als Nebenprodukt tritt Methylenrot auf, $Cl(CH_3)_2N=C_6H_3\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array}S$.)

Die neuere Methode beruht darauf, dass Thioschwefelsäure substituierend auf Indamine und andere chinonimidartige Körper wirkt. Man oxydiert das Sulfat des Dimethylparaphenylendiamins mit Kaliumbichromat und Essigsäure; das so erhaltene rote Oxydationsprodukt $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2Cl \\ \diagdown NH \end{array}$ wird mit Aluminiumthiosulfat versetzt und aus der Lösung krystallisiert dann die Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure (p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure) $C_6H_3\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2 \\ -S.SO_3H \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, gebildet nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2Cl \\ \\ \diagdown NH \end{array} + HS.SO_3H = C_6H_3\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2 \\ -S.SO_3H \\ \diagdown NH_2 \end{array} + HCl.$$

Dieselbe Thiosulfosäure entsteht bei Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins in Gegenwart von unterschwefligs. Natrium. Wird die neutrale Lösung eines Gemisches dieser Säure mit salzs. Dimethylanilin mit Kaliumbichromat und Essigsäure oxydiert, so entsteht die Tetramethylindaminthiosulfosäure, bezw. das innere Anhydrid derselben, das Tetramethylindaminthiosulfonat:

$$C_6H_3\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2 \\ -S.SO_3H \\ \diagdown NH_2 \end{array} + C_6H_5.N(CH_3)_2 + O_2 = N\begin{array}{l} \diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad S-SO_3 \\ \diagdown C_6H_3=N(CH_3)_2 \end{array} + 2H_2O.$$

Wird dieses Thiosulfonat mit Wasser gekocht, so geht es unter Abspaltung von Schwefelsäure in Leukomethylenblau über:

$$N\begin{array}{l}\diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \quad S-SO_3 \\ \diagdown C_6H_3 = N(CH_3)_2\end{array} + H_2O = NH\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3-N(CH_3)_2\end{array} + H_2SO_4.$$

Das Leukomethylenblau wird dann in salzs. Lösung mit Eisenchlorid zum Farbstoff oxydiert:

$$NH\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3-N(CH_3)_2\end{array} + O + HCl = N\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3=N(CH_3)_2Cl\end{array} + H_2O.$$

Das M e t h y l e n b l a u findet als sehr lichtechter basischer Farbstoff ausgedehnteste Anwendung im Kattundruck und Baumwollfärberei; wird als Tannat befestigt. Zeigt wie viele Ammoniumbasen geringe Verwandtschaft zur Wollfaser. Wird häufig mit Methylviolett, Malachitgrün und anderen basischen Farbstoffen nuanciert.

Entspricht das T h i o n i n als einfachstes T h i a z i m

$$N\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-NH_2 \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3=NH\end{array} \quad \text{dem Indamin} \quad N\begin{array}{l}\diagup C_6H_4-NH_2 \\ \\ \diagdown C_6H_4=NH\end{array},$$

so entsprechen die T h i a z o n e den I n d o p h e n o l e n, entspricht z. B. das T h i o n o l i n (durch Oxydation von p-Amidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, sowie aus vorigem durch Alkali entstehend)

$$N\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-NH_2 \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3=O\end{array} \quad \text{dem Indophenol} \quad N\begin{array}{l}\diagup C_6H_4 . NH_2 \\ \\ \diagdown C_6H_4=O\end{array},$$

das T h i o n o l (aus Thionin mit Alkali oder Thiodiphenylamin mit Schwefelsäure) $N\begin{array}{l}\diagup C_6H_3-OH \\ \quad >S \\ \diagdown C_6H_3=O\end{array}$ dem e i n f a c h s t e n I n d o p h e n o l $N\begin{array}{l}\diagup C_6H_4 . OH \\ \\ \diagdown C_6H_4=O\end{array}$.

Als T h i a z o n f a r b s t o f f ähnlicher Konstitution sei angeführt das G a l l o t h i o n i n. Es wird in folgender Weise erhalten: Reduziert man die Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure (s. o.), so geht sie in das Mercaptan $C_6H_3\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)_2 \\ -SH \\ \diagdown NH_2\end{array}$ über, aus dem durch Oxydation das Disulfid

$C_6H_3\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)_2 \\ -S-S-C_6H_3 \\ \diagdown NH_2\end{array}\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)_2 \\ \\ \diagdown NH_2\end{array}$ erhalten werden kann. Durch gemeinschaftliche Oxydation dieser mit Gallussäure in alkalischer Lösung ent-

steht das Gallothionin

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ N \qquad\qquad \rangle S \\ \quad\;\; \diagdown C_6H=O \\ HO.CO\diagup \quad \diagdown OH \end{array}$$

, das auf metallischen Beizen (Chromoxyd) blauviolette Färbungen erzeugt.

3. **Oxazime und Oxazone.** Während die Thiazime und Thiazone sich vom Thiodiphenylamin (Phenthiazin) ableiten, stehen die Oxazime und Oxazone zum Phenoxazin

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C_6H_4$$

in analoger Beziehung. Sie sind Indamine und Indophenole, in denen ein Sauerstoffatom in Orthostellung zum gemeinschaftlichen Stickstoffatom die beiden Benzolreste verkettet. Sie entstehen durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf Amine oder Phenole. Der Sauerstoff der Nitrosogruppe wirkt oxydierend und zwar wirken z. B. 3 Mol. der Nitrosoverbindung auf 2 Mol. des Phenols ein, wobei zweimal gleiche Molekule der Nitrosoverbindung und des Phenols sich kondensieren, das dritte Molekul der Nitrosoverbindung aber zur entsprechenden Amidoverbindung reduziert wird. Beim Naphtolblau erfolgt deshalb die Bildung aus salzs. Nitrosodimethylanilin (s. o.) und β-Naphtol nach der Gleichung

$$3 \begin{array}{l} (CH_3)_2 \diagdown \\ \qquad\quad N=C_6H_4=N.OH \\ \quad Cl \diagup \end{array} + 2C_{10}H_7.OH = 2N \begin{array}{l} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \rangle O \\ \diagdown C_6H_3 \diagup =N(CH_3)_2Cl \end{array}$$

$$+ (CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2.HCl + 3H_2O$$

unter Bildung von Dimethylparaphenylendiamin.

Von Oxazimen wäre zunächst das dem Phenoxazin zugehörige Capriblau zu erwähnen

$$N \begin{array}{l} \diagup C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad \rangle O \\ \diagdown C_6H_3=N(CH_3)_2Cl \end{array}$$

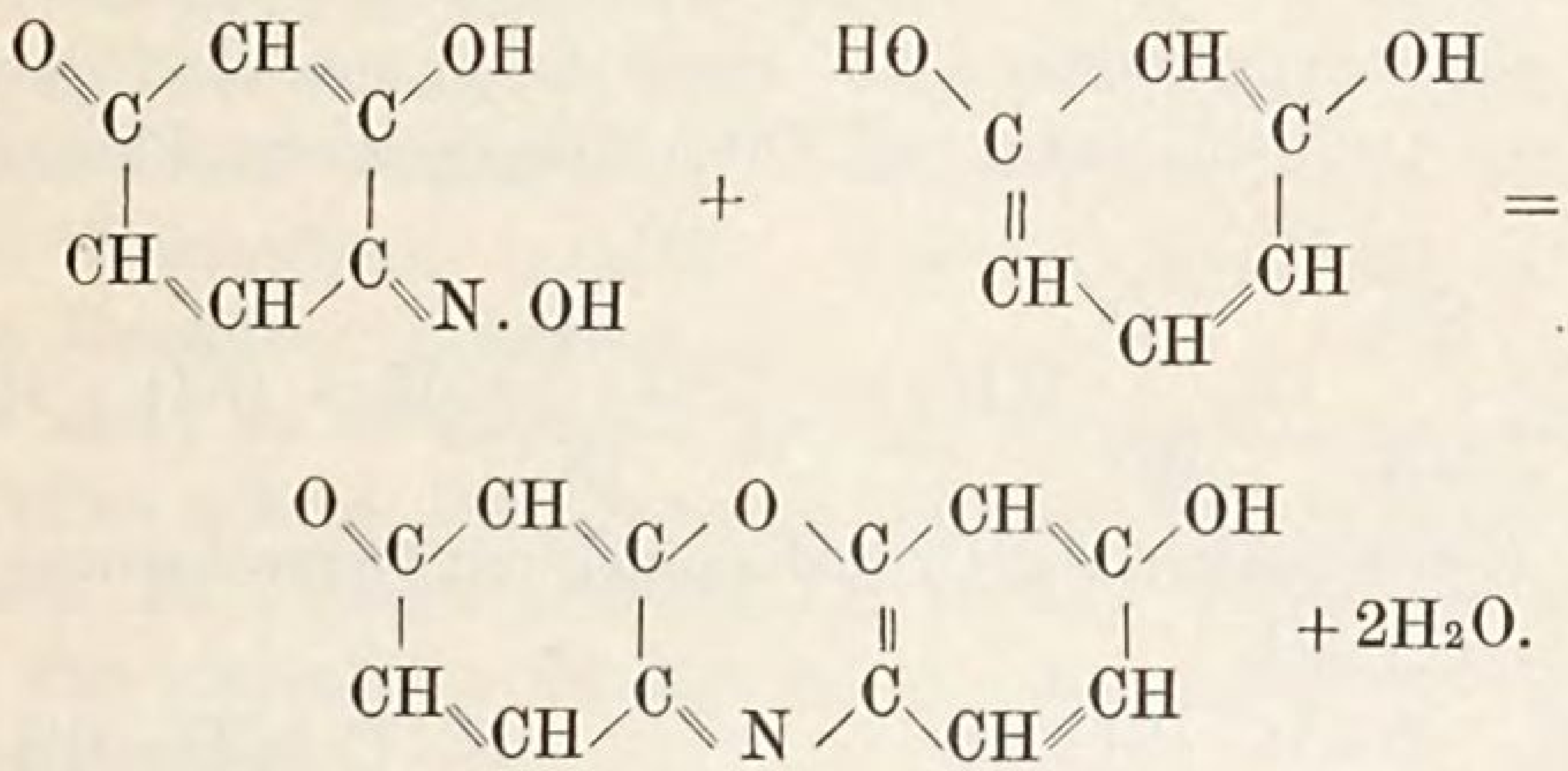
, aus Nitrosodimethylmetaamidophenol und Dimethylanilin. Von einem Naphtophenoxazin

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C_{10}H_6$$

derivieren die folgenden Farbstoffe:

Das aus salzs. Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol entstehende Naphtolblau (Meldola's Blau s. o.) kann auch durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und β-Naphtol erhalten werden. Muscarin ist ein analog unter Verwendung von Dioxynaphtalin (2,7) dargestelltes Hydroxylderivat des Naphtolblaus; ein amidiertes Naphtolblau, aus Nitrosodimethylamidophenol und α-Naphtylamin entstehend, ist das Nilblau.

Zu den Oxazonen gehören die *Weselsky*'schen Resorcinfarbstoffe, von denen das Ammoniumsalz des Tetrabromresorufin's als Resorcinblau (Fluorescierendes Blau) technische Verwendung gefunden hat. Das Resorufin (*Weselsky*'s Diazoresorufin) entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure; es entsteht Nitrosoresorcin, das sich mit Resorcin zu Resorufin kondensiert:



Das Resorufin krystallisiert in granatroten Krystallen und löst sich in Alkalien zu carminroten Salzen mit zinnoberroter Fluorescenz; durch Reduktion geht es in ein Leukoresorufin $HN\left\langle\begin{matrix} C_6H_3-OH \\ >O \\ C_6H_3-OH \end{matrix}\right.$ über. Durch Bromieren erlangt es die Eigenschaften eines brauchbaren Farbstoffes; das Resorcinblau erzeugt auf Seide und Wolle blaue, stark rot fluorescierende Färbungen. — Auch die aus mehrwertigen Phenolen durch salpetrige Säure entstehenden *Liebermann*'schen Farbstoffe dürften analoge Oxazonfarbstoffe sein, die mit einwertigen Phenolen erhaltenen den einfachsten Indophenolen, z. B. $O = C_6H_4 = N - C_6H_4OH$ entsprechen.

Als Gallocyanin (Solidviolett) ist der beim Erhitzen von salzs. Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure nach

$$3\ \begin{matrix}(CH_3)_2\diagdown \\ Cl\diagup\end{matrix}N{=}C_6H_4{=}NOH + 2C_6H_2(OH)_3COOH = 2N\left\langle\begin{matrix} C_6H(OH)_2\,.\,CO\,.\,O \\ >O \\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$$
$$+\ (CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 + 3H_2O.$$

entstehende Farbstoff.

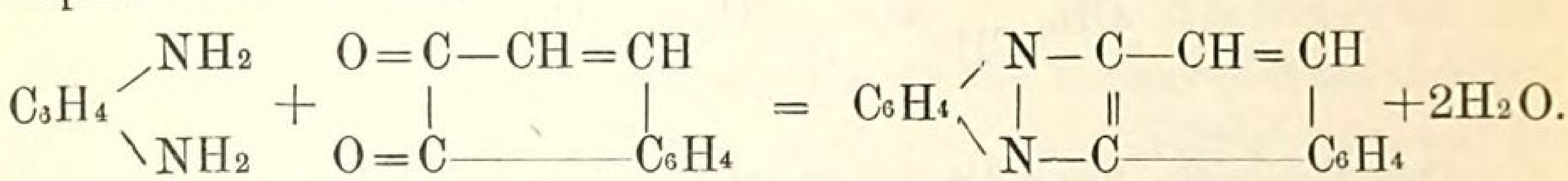
Das aus Gallussäuremethyläther und Nitrosodimethylanilin analog erhaltene Prune ist $N\left\langle\begin{matrix} C_6H\ (OH)_2\,.\,COOCH_3 \\ >O \\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl \end{matrix}\right.$; das Delphinblau

entsteht aus Gallocyanin durch Erhitzen mit Anilin, wobei die Anilingruppe an Stelle der Carboxylgruppe tritt, und Sulfonieren des Produktes.

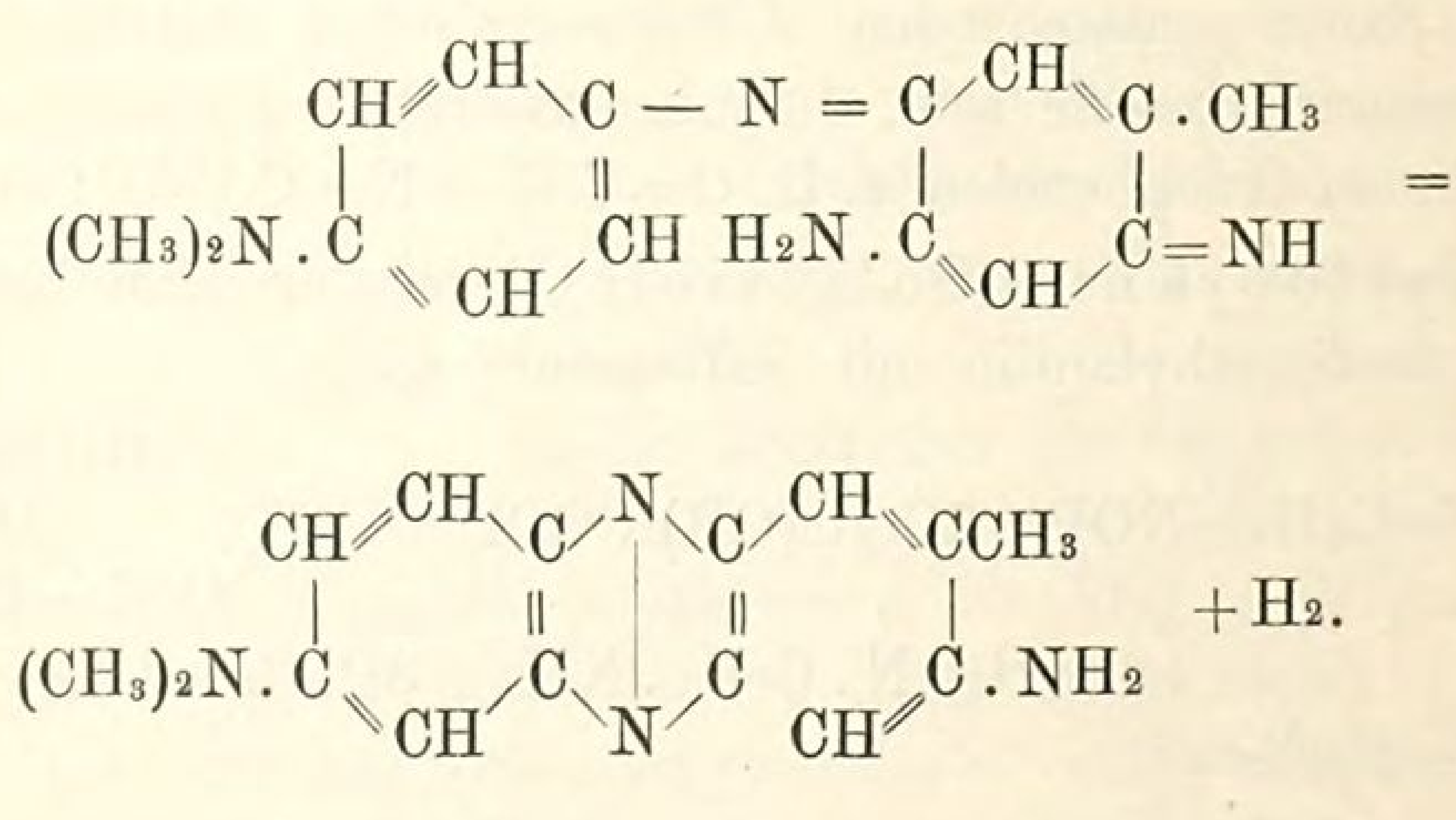
4. **Azinfarbstoffe.** Die Azinfarbstoffe sind indamin- und indophenolartige Derivate der Azine, z. B. des Phenazins $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\|\\N\end{array}\right\rangle C_6H_4$, des Analogen des Anthracens $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\|\\CH\end{array}\right\rangle C_6H_4$, in dem 2 Benzolreste durch zwei in Orthostellung verbindende Stickstoffatome zusammengehalten sind. Diese Azine entstehen durch Kondensation von Orthodiaminen und Orthodioxybenzolen, Phenazin z. B. nach

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}HO\\HO\end{array}\right\rangle C_6H_4 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\|\\N\end{array}\right\rangle C_6H_4 + H_2O + H_2$$

und durch Kondensation von Orthodiaminen mit Orthochinonen, Phenonaphtazin z. B. nach



Diese einfachsten Azine sind keine Farbstoffe, dagegen bewirkt Eintritt von Hydroxyl- und Amidogruppen Farbstoffbildung; die Azine stehen zu den Indaminen in naher Beziehung und es lassen Indamine sich in Azine überführen; erhitzt man z. B. eine wässerige Lösung von Toluylenblau (vergl. pag. 1058), so geht es unter Wasserstoffabspaltung, d. h. in dem es teilweise zu Leukoblau reduziert wird, in Toluylenrot über:



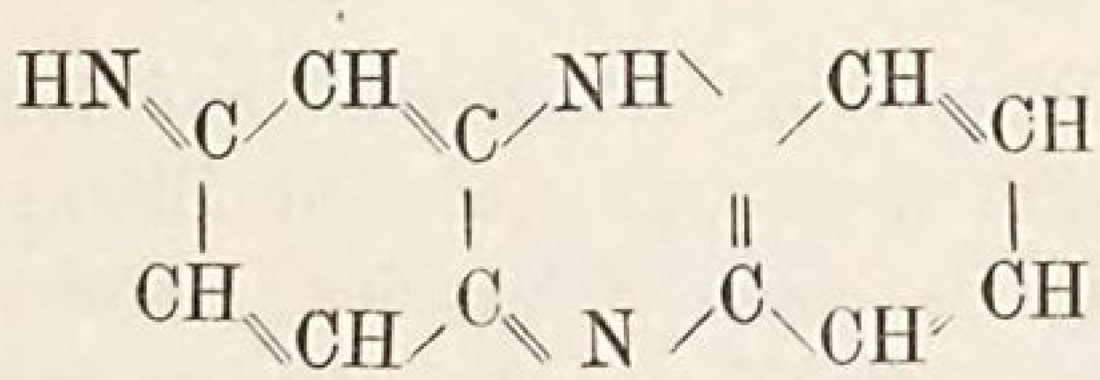
„Die der einen Imidgruppe benachbarte Amidgruppe greift unter Abstossung ihrer Wasserstoffatome in den zweiten Benzolkern ein, während gleichzeitig die zweite Imidgruppe zu Amid reduziert wird.

Ist bei der Reduktion ein Oxydationsmittel vorhanden, so findet der erwähnte teilweise Uebergang des Toluylenblau's in die Leukoverbindung nicht statt."

„Während die Indamine als Derivate des Parachinondiimids aufgefasst werden müssen, entsprechen die Azine dem Orthochinondiimid; nur liegt in letzterem Falle die in der Orthoreihe so häufige innere Kondensation vor".

„Die einfachsten Indamine gehen nur in die Azine über, wenn gleichzeitig ein primäres Amin vorhanden ist, und bilden dann die Safranine, welche vermutlich die Phenylazoniumgruppe, d. h. ein fünfwertiges Stickstoffatom enthalten, welches gleichzeitig an Chlor und an einen Benzolrest gebunden ist.

Die nicht zu verkennende Analogie der amidierten und hydroxylierten Azine mit den Oxazimen und Oxazonen hat verschiedene Chemiker veranlasst, die Formel derselben in anderer Weise zu konstruieren. Analog dem einfachsten Oxazim könnte dem einfachsten Eurhodin die Konstitutionsformel



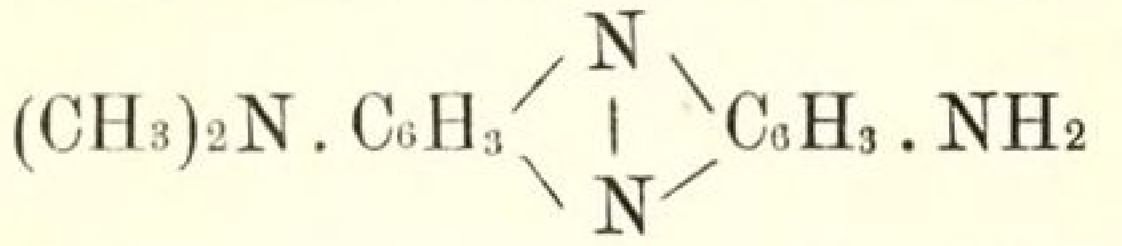
zukommen. Diese Formel, welche Oxazime, Thiazime, Eurhodine, Safranine und Induline unter ein gemeinsames Schema bringt, hat in der That etwas Verlockendes, und es ist kaum zu zweifeln, dass sie die Konstitution einzelner der hier behandelten Körper am besten erklärt. Einer Verallgemeinerung derselben stehen aber eine Menge von Thatsachen entgegen. So reagieren die Eurhodine als wahre Amido-, die Eurhodole als wahre Hydroxylderivate. Auch hier wird häufig Tautomerie angenommen werden müssen". (*Nietzki.*)

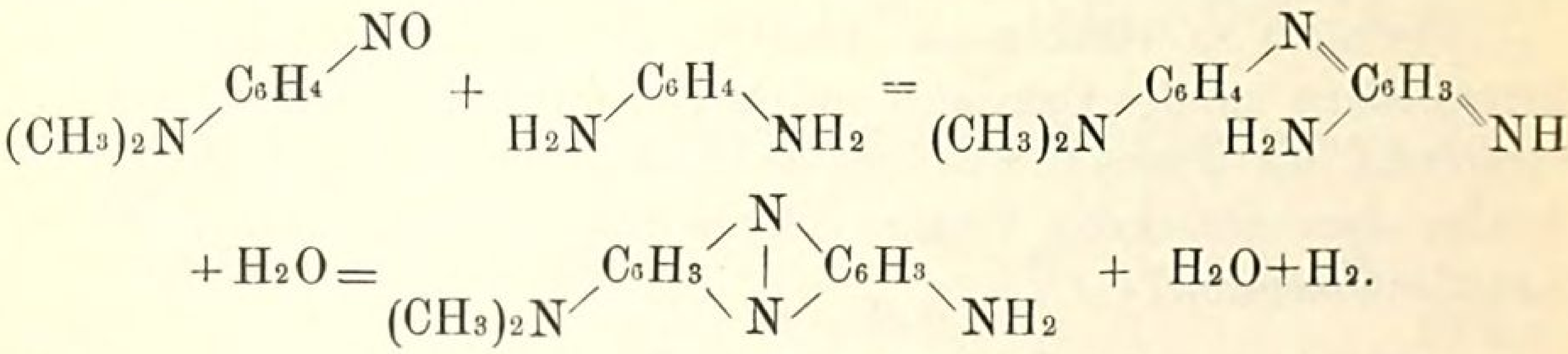
a. **Eurhodine und Eurhodole.** Von hieher gehörigen Farbstoffen sind zunächst zu erwähnen die Eurhodine (Amidazine) und Eurhodole (Oxyazine), z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.NH_2(4)$ und
(1)

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6.OH.$

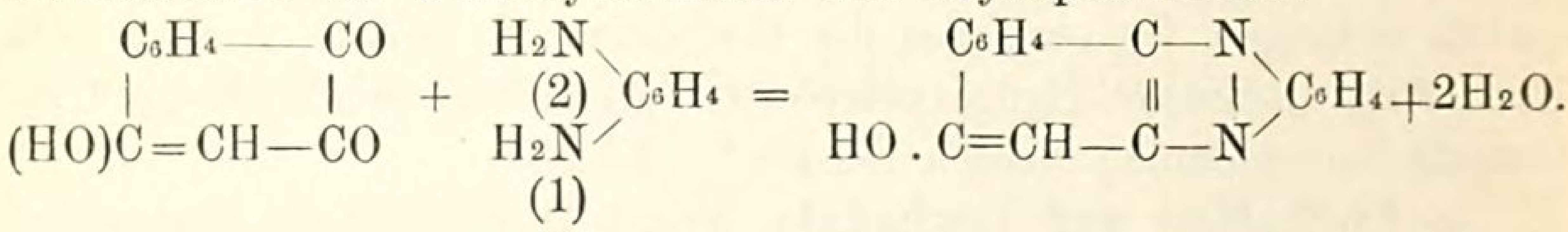
Die Eurhodine entstehen durch Einwirkung von o-Amidoazokörpern

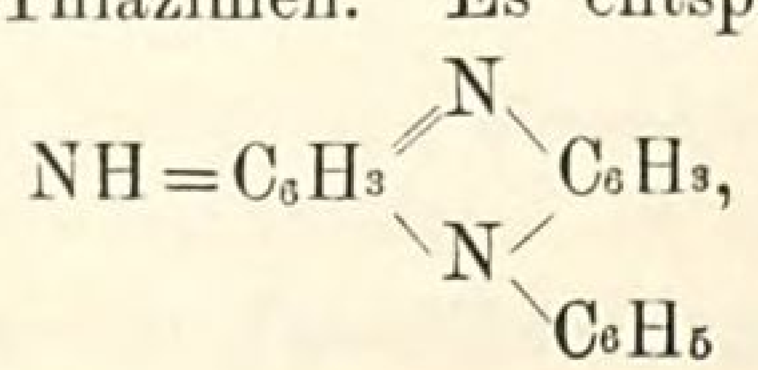
auf Monamine, von Orthochinonen auf Triamine mit zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung, von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlordiimid auf Monamine mit besetzten Parastellen. Zu erwähnen sind Neutralviolett und Neutralrot (Toluylenrot s. o.). Das Neutralviolett ist das salzs. Salz des Dimethyldiamidophenazins

 und entsteht durch Vermischen molekularer Mengen von salzs. Nitrosodimethylanilin und m-Phenylendiamin in wässeriger Lösung und Kochen unter Einleiten von Luft. — Es entsteht zuerst ein dem Toluylenblau entsprechendes Indamin, das unter Wasserstoffabspaltung in das Violett übergeht:



Da der freiwerdende Wasserstoff reduzierend auf den gebildeten Farbstoff wirken würde, leitet man Luft ein. Die Bildung des Neutralrots (Toluylenrot), des salzs. Salzes des Dimethyldiamidotoluphenazins, erfolgt analog (s. o.) bei Verwendung von m-Toluyendiamin neben Nitrosodimethylanilin. — Die Eurhodole entstehen durch Verschmelzen von Azinsulfosäuren mit Kali, sowie beim Erhitzen der Eurhodine mit konz. Salzsäure. So wird z. B. das oben angeführte Oxynaphtophenazin durch Erhitzen der entsprechenden Amidoverbindung mit Salzsäure erhalten; es entsteht ausserdem durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Oxynaphtochinon:



b. **Induline.** Die Induline, zu den längst bekannten Farbstoffen gehörend, stehen, wie *Fischer* und *Hepp* nachgewiesen, in nahen Beziehungen zu den Azinen. Sie leiten sich ab von Phenazin, Naphtophenazin und Naphtazin und stehen in Beziehung zu den Oxazimen und Thiazimen. Es entspricht das einfachste Indulin der Formel , enthält also statt des in den

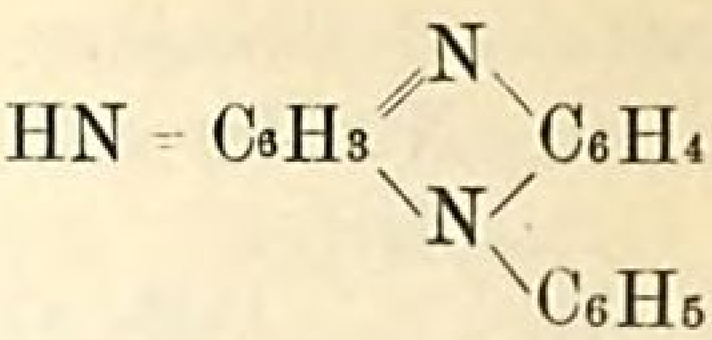
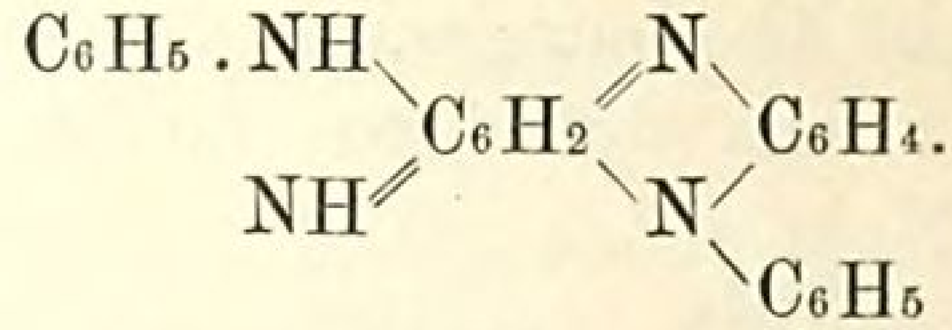
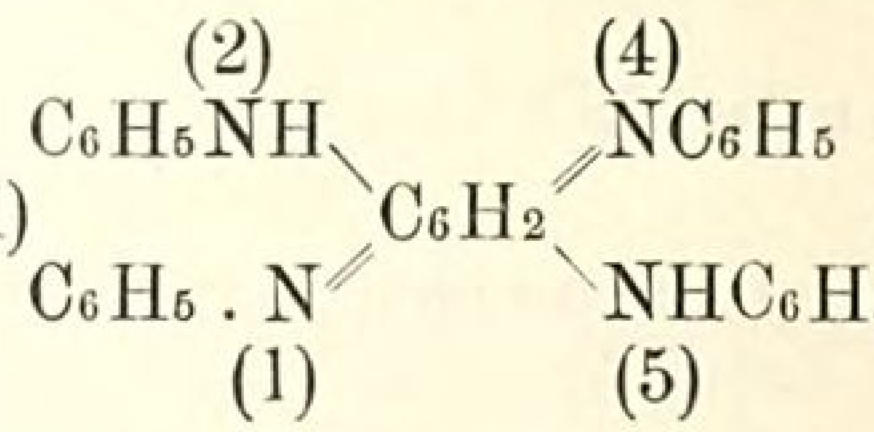
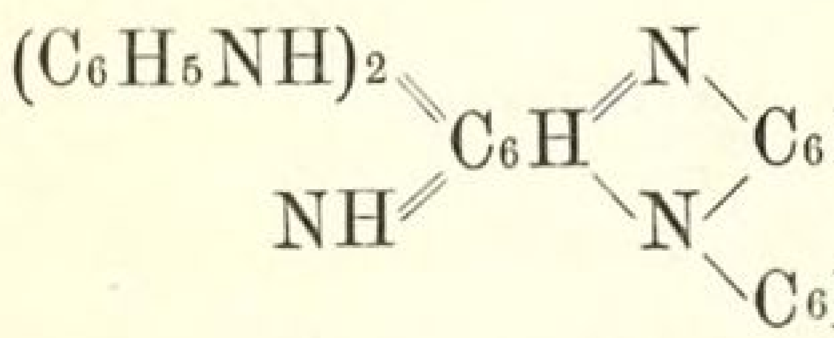
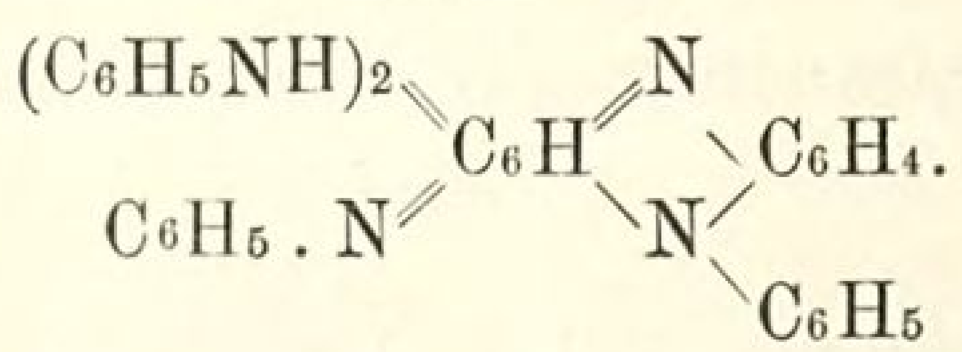
Oxazimen und Thiazimen vorhandenen Sauerstoff- oder Schwefelatoms den Rest $=N.C_6H_5$ und leitet sich von einem Phenylhydrophenazin $C_6H_4\left\langle {}^{NH}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4$ ab. Ersetzt man (durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck) die Imidgruppe durch Sauerstoff, so gelangt man zu Indonen; dem einfachsten Indon kommt sonach die Formel zu

$$O{=}C_6H_3\left\langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4.$$

Man kann die Induline einteilen in Benzolinduline, z. B. $HN{=}C_6H_3\left\langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4$, Isorosinduline $HN{=}C_6H_3\left\langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_{10}H_6$, Rosinduline $HN{=}C_{10}H_5\left\langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_6H_4$, und Naphtinduline $HN{=}C_{10}H_5\left\langle {}^{N}_{N(C_6H_5)} \right\rangle C_{10}H_6$. Als Abkömmlinge des Benzochinons gehören zusammen Benzol- und Isorosinduline, zum α-Naphtochinon gehören Ros- und Naphtinduline. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; die Salze der beiden letzten Gruppen zeigen rote Färbung und Fluorescenz.

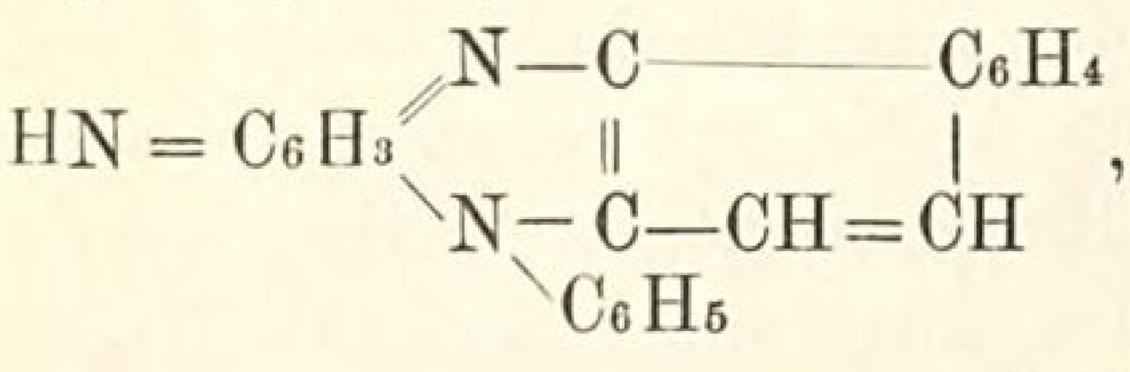
„Die Bildungsweisen der Induline sind ausserordentlich zahlreich. Sie entstehen überall, wo parasubstituierte Benzolderivate mit Monaminen bei Gegenwart von kleinen Mengen von Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt werden und gleichzeitig die Bedingungen zur Wasserstoffabspaltung gegeben sind. Das klassische Beispiel der Indulinbildung ist die Einwirkung von Anilin auf salzs. Amidoazobenzol. Hier entsteht nacheinander die Reihe der Benzolinduline, welche alle als Anilido- bezw. Phenylderivate des einfachsten Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ angesehen werden können". (*Nietzki.*)

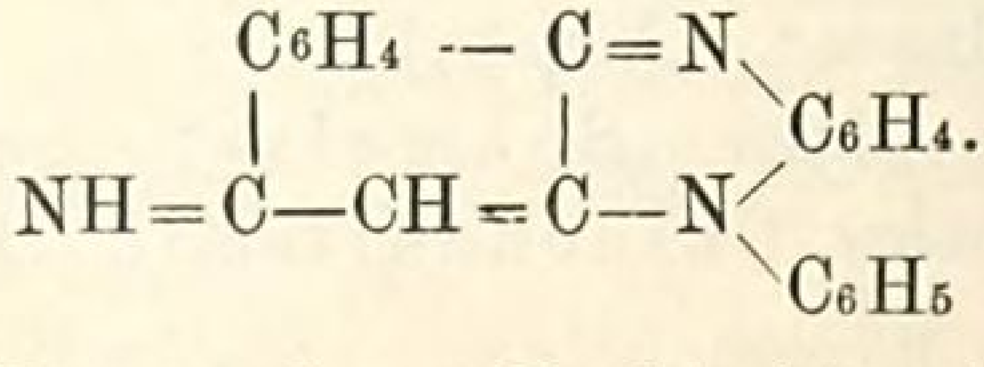
Es entsteht bei dieser „Schmelze" aus dem Amidoazobenzol wohl zunächst Chinonanilimid $HN{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_5$, das dann in Anilidochinonanilimid $HN{=}C_6H_3\left\langle {}^{=N-C_6H_5}_{NH-C_6H_5} \right.$ und

schliesslich in das einfachste Indulin  übergeht. Tritt durch Aenderung der Bedingungen ein zweiter Anilidorest in die Chinongruppe ein, so entsteht das Anilidoindulin $C_{24}H_{18}N_4$ von der Konstitution  Unter Einhaltung noch anderer Bedingungen entsteht Azophenin (Dianilidochinondianil)  und aus diesem die Induline 3 B $C_{30}H_{23}N_5$ = Dianilidoindulin  und 6 B $C_{36}H_{27}N_5$ Dianilidophenylindulin 

Auch Chinone, Paranitrosoderivate, Azobenzol und Azoxybenzol geben mit Salzsäure und Anilin Induline (wohl unter intermediärer Bildung von Chinonaniliden). Wahrscheinlich gehören hieher auch die Nigrosine aus Nitrobenzol oder Nitrophenolen und Anilin, ebenso im Fuchsinprozess entstehende blauviolette Farbstoffe.

Die Rosinduline und Isorosinduline leiten sich vom α-β-Naphtophenazin ab und zwar ist Isorosindulin

 , Rosindulin



Sie entstehen, wenn Körper des α-Naphtochinontypus bei Gegenwart von Salzsäure mit Anilin erhitzt werden; sie entstehen beim Erhitzen

von Benzolazo-α-naphtylamin mit salzs. Anilin und überschüssigem Anilin, beim Erhitzen der Nitrosoderivate des α-Naphtols und des Naphtochindiimids mit salzs. Anilin. Bei all diesen Reaktionen scheint als Zwischenprodukt das Anilidonaphtochinonanil

$$\begin{array}{lll} C_6H_4 & — & C=N.C_6H_5 \\ | & & | \\ O=C & —CH= & C—NHC_6H_5 \end{array}$$

aufzutreten.

Die Naphtinduline leiten sich vom α-β-Naphtazin ab; das Naphtindulin ist

$$\begin{array}{llllll} C_6H_4 & — & C=N— & C & —— & C_6H_4 \\ | & & | & \| & & | \\ HN=C & —CH= & C—N— & C & —CH= & CH \\ & & \ \ \diagdown C_6H_5 & & & \end{array}$$

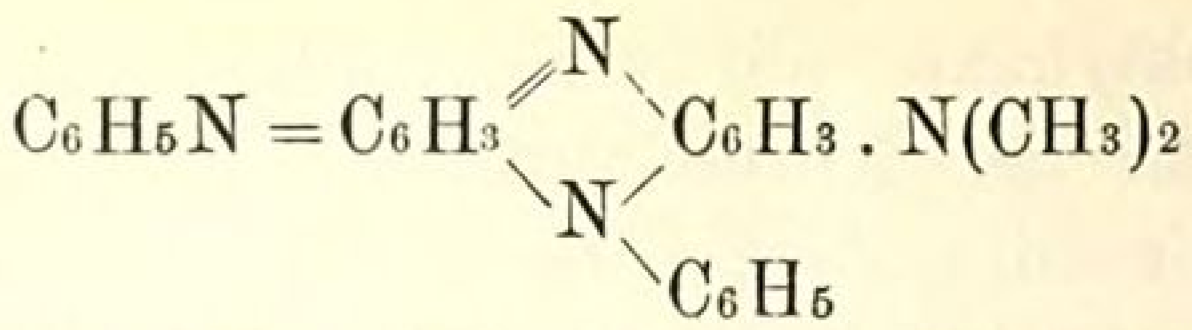
. Es entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und salzs. α-Naphtylamin; ebenso entstehen Naphtinduline beim Erhitzen von Nitrosonaphtylamin mit Anilin und Naphtylamin.

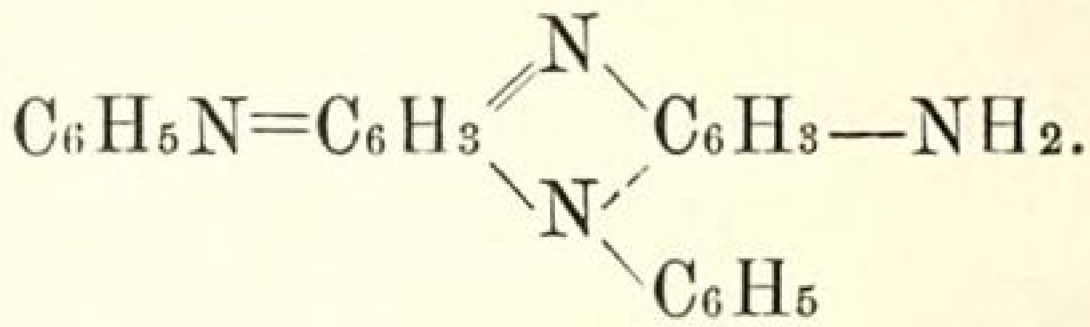
Zu den Benzolindulinen gehören alle Körper, die unter dem Namen Indulin in der Färbereitechnik Verwendung finden. „Von diesen Indulinen sind nur wenige in Form ihrer Salze in Wasser leicht löslich. Die unlöslichen Körper, welche als Spritinduline bezeichnet werden, finden unter Einhaltung eines eigentümlichen Verfahrens, welches als „Acetindruck“ bezeichnet wird, in der Kattundruckerei Verwendung. Solche Induline werden in Pastenform mit Tannin und Acetinen (den Acetaten des Glycerins) aufgedruckt. Beim Dämpfen wirkt das Acetin lösend auf den Farbstoff, vermittelt die Bildung des Tanninlacks, wird aber schliesslich in Glycerin und Essigsäure gespalten. Durch Verflüchtigung der letzteren schlägt sich der Lack unlöslich auf der Faser nieder“. (*Nietzki.*)

Das spritlösliche Indulin wird auch als Echtblau, Indigoersatz, Indophenin B, Nigrosin spritl., Indigen, Acetinblau etc. bezeichnet. Auch führt man diese Induline in Sulfosäuren über, die als wasserlösliches Indulin, Echtblau, Indigoersatz in der Wollfärberei Verwendung finden. Ausser diesen Gemengen werden neuerdings wasserlösliche Induline direkt als basische Farbstoffe auf Tanninbeizen in Färberei und Druckerei verwendet: Indamin, Indazin und Paraphenylenblau.

Indamin ist das Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ (s. o.), bei raschem und kurzem Erhitzen der Amidoazobenzolschmelze entstehend; das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich.

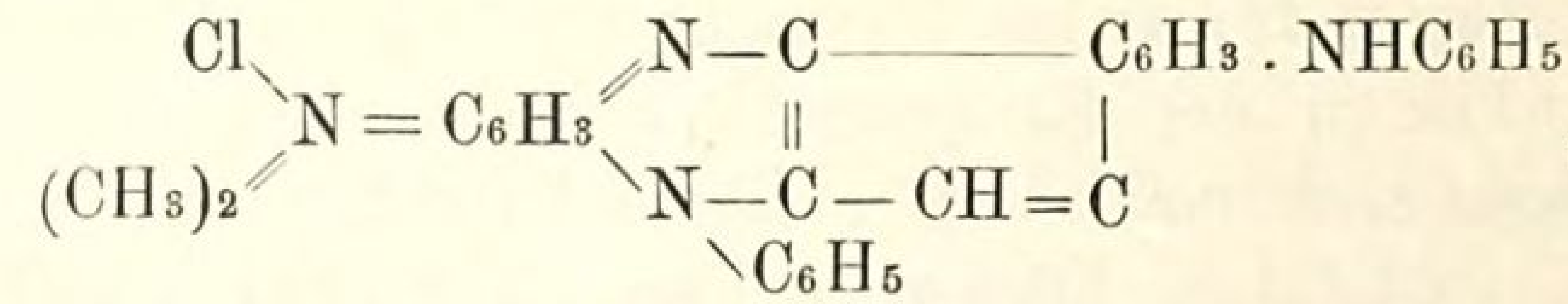
Paraphenylenblau entsteht durch Erhitzen von salzs. Amidoazobenzol mit Paraphenylendiamin.

I n d a z i n  entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin; schönblauer Farbstoff. Verwendet man statt Nitrosodimethylanilin hiebei Nitrosoanilin, so erhält man P h e n o m a u v e ï n

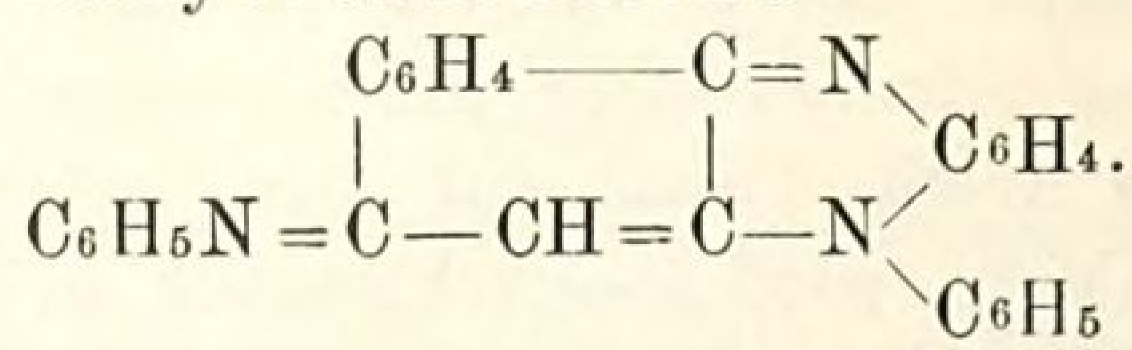


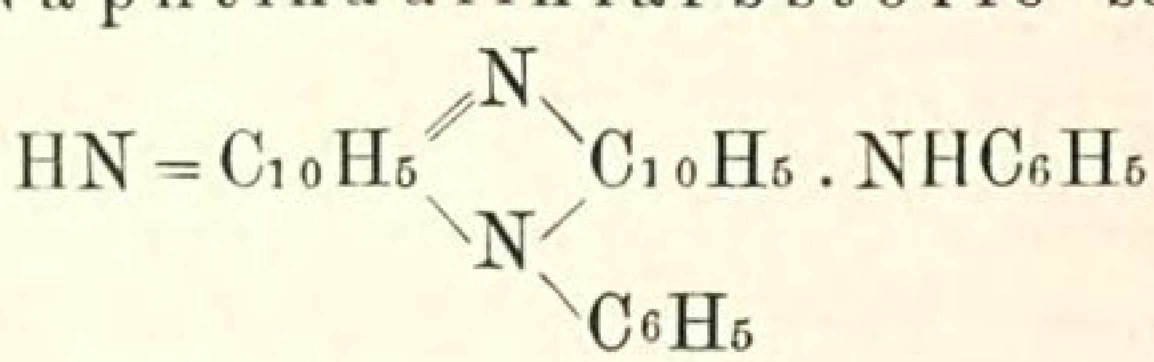
das zum M a u v e ï n in naher Beziehung steht; letzteres erhielt *Perkin* als ersten technisch hergestellten Anilinfarbstoff durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins.

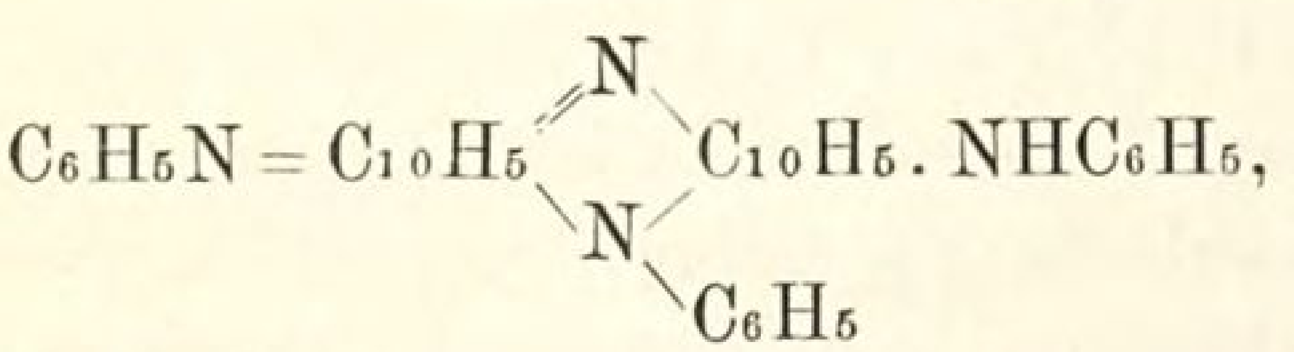
Von I s o r o s i n d u l i n f a r b s t o f f e n ist das B a s l e r B l a u (Tanninfarbstoff für Färberei und Druckerei) zu erwähnen,



entstehend aus Nitrosodimethylanilin und Diphenylnaphtylendiamin; von R o s i n d u l i n f a r b s t o f f e n das A z o c a r m i n S, das Salz einer Disulfosäure des P h e n y l r o s i n d u l i n s



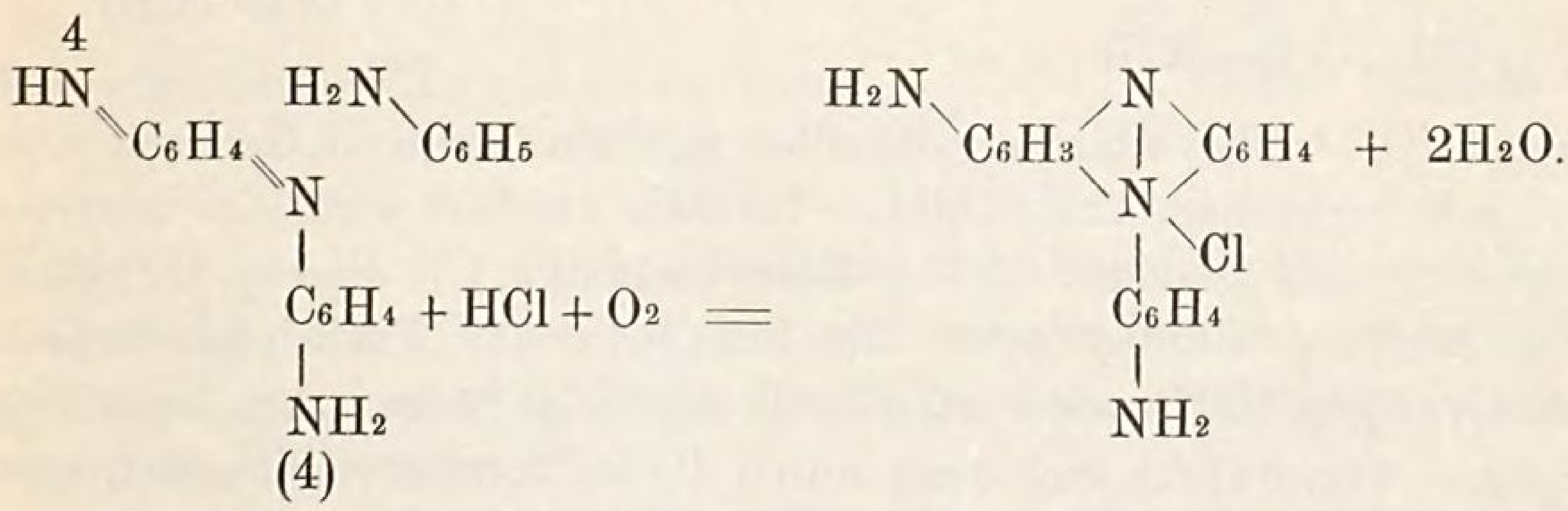
Als N a p h t i n d u l i n f a r b s t o f f e seien angeführt N a p h t y l v i o l e t t  und N a p h t y l b l a u

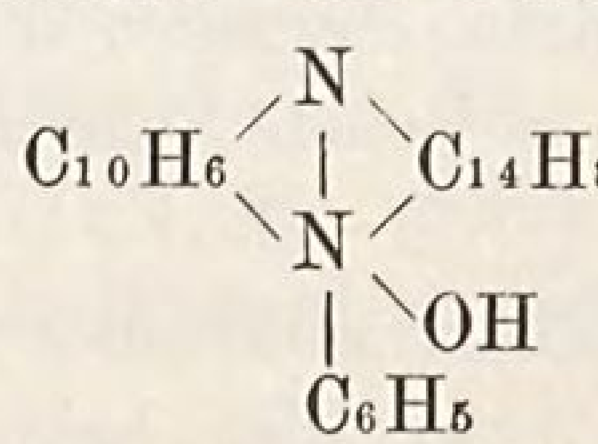
 deren Sulfosäuren wertvolle Farbstoffe sind.

c. **Safranine.** Zu den I n d u l i n e n in naher Beziehung stehen die S a f r a n i n e, über deren Konstitution gegenwärtig noch zwei Ansichten bestehen. *Nietzki* sagt in seiner „Chemie der organischen Farbstoffe" bezüglich derselben: „Unter der Bezeichnung S a f r a n i n e kann man eine Reihe von Farbstoffen zusammenfassen, welche sämtlich

vier Stickstoffatome enthalten. Hier sind jedoch nicht wie bei den übrigen Eurhodinfarbstoffen zwei, sondern mindestens drei Kohlenwasserstoffkerne vorhanden. Obwohl ihr ganzer Charakter zeigt, dass sie den Phenazinfarbstoffen angehören, zeigen sie doch von den bisher beschriebenen ein in vielen Punkten abweichendes Verhalten. Vor allem ist hier der auffallend starke Basencharakter zu erwähnen, welcher in vieler Hinsicht an die quaternären Ammoniumbasen erinnert. Auch besitzen sie den für diese Körper charakteristischen bitteren Geschmack. Abweichend von den übrigen Azinfarbstoffen ist der Umstand. dass die freie Base dieselbe Färbung besitzt, wie das einsäurige Salz. Die stark basischen Eigenschaften liegen hier jedenfalls in der Azingruppe. Ausserdem sind zwei Amidogruppen vorhanden. Letztere lassen ihren Wasserstoff durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen; der Umstand, dass die Diacetylderivate noch einsäurige Basen sind, zeigt jedoch, dass die stark basische Azingruppe hier intakt geblieben ist". (*Nietzki*)

Safranine entstehen durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, durch gemeinsame Oxydation von p-Diamidodiphenylamin und Analogen mit primären Basen, sowie von p-Diaminen mit zwei Molekulen der letzteren. *Nietzki* erklärt nun, dass nur die *Witt*'sche Formel mit den Thatsachen in Einklang zu bringen sei; nach *Witt* entsteht das salzs. Salz des einfachsten Safranin's (Phenosafranin) aus dem einfachsten Indamin (Phenylenblau) und salzs. Anilin nach folgendem Schema:



Ausserdem enthält die freie Safraninbase nach *Witt* Hydroxyl; er giebt der aus Phenanthrenchinon und o-Amidophenyl-β-naphtylamin erhaltenen Base die Formel . Nach neueren Arbeiter ist dagegen die Ursache der Basicität der Safranine in der Chinonimidgruppe zu suchen, die durch Aufnahme von HCl etc.

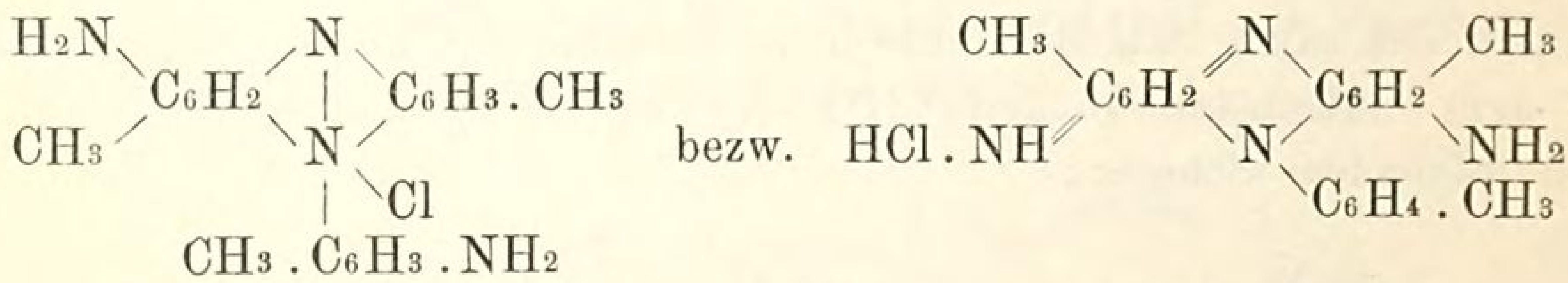
fünfwertig wird. Auch erfolgt die Oxydation des Gemenges von Indamin (Phenylenblau) und Anilin nach dem Schema:

$$HN=C_6H_4\overset{N}{\diagup\diagdown}C_6H_4 . NH_2 + H_2NC_6H_5 + HCl + O_2$$

$$= HCl . HN=C_6H_3\left\langle{N \atop N(C_6H_5)}\right\rangle C_6H_3 . NH_2 2H^2O,$$

wonach im Phenosafraninchlorid die Imido- und die Amidogruppe an den Benzolkernen des Azinringes symmetrisch verteilt sind und wonach die Safranine als Amidoderivate der Induline zu betrachten sind.

Die Safranine sind rot bis blaufärbende Farbstoffe; sie sind als salzs. Salze im Handel. Ausser dem Phenosafranin (Safranin B extra) (s. o.), durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. Anilin unter intermediärer Indaminbildung entstehend, wäre noch zu erwähnen das eigentliche Safranin des Handels. Dieses ist ein Gemenge der salzs. Salze isomerer und homologer Basen, unter denen Tolusafranin (Diamidotolutolazoniumchlorid)



vorwiegt. Die Orthoverbindung desselben entsteht, wenn ein Gemisch von 1 Mol. p-Toluylendiamin und 2 Mol. o-Toluidin oxydiert wird, eine isomere Verbindung aus gleichen Mol. p-Toluylendiamin, o- und p-Toluidin. Zur Darstellung werden meist die Echappé's der Fuchsinfabrikation benutzt (vgl. pag. 1007); sie werden durch salpetrige Säure in Amidoazoverbindungen übergeführt und diese durch Reduktion in ein Gemisch von Diamido- und Amidokohlenwasserstoffen verwandelt; durch Oxydation dieser entsteht das Safranin, enthält also auch niedere Homologe des Tolusafranins. Diese Safranine erzeugen auf Seide, Wolle und tannierter Baumwolle Töne, die zwischen Ponceau und Fuchsin in der Mitte liegen.

Zu den Safraninen gehört wohl auch das längst bekannte Magdalarot (Naphtalinrosa), das beim Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin mit salzs. α-Naphtylamin entsteht und dem wohl die Konstitution

$$H_2N\,.\,C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6 \quad (\text{am unteren N: } Cl \text{ und } C_{10}H_6\,.\,NH_2) \qquad \text{bezw.} \qquad ClH\,.\,HN = C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_5\,.\,NH_2 \quad (\text{am unteren N: } C_{10}H_7)$$

zukommt.

d. **Fluorindine.** Schliesslich sei noch der Fluorindine gedacht. Oxydiert man o-Amidophenol, so entsteht Oxyphenoxazim

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ O\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}OH\\ NH\end{matrix}\right.$$

, das sich mit einem weiteren Molekul Amidophenol zu Triphendioxazin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ O\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ kondensiert. Oxydiert man analog o-Phenylendiamin, so entsteht as-Diamidophenazin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$; verbindet sich dies mit einem weiteren Molekul Phenylendiamin, so entsteht der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Homofluorindin

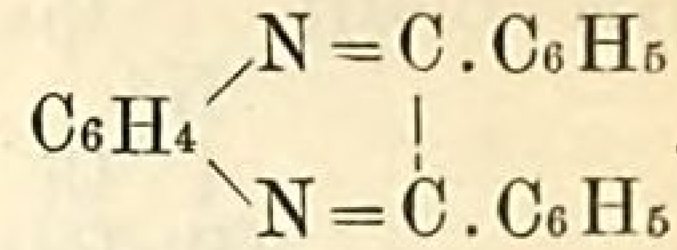
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

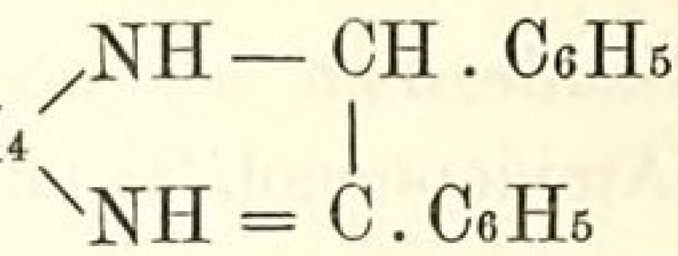
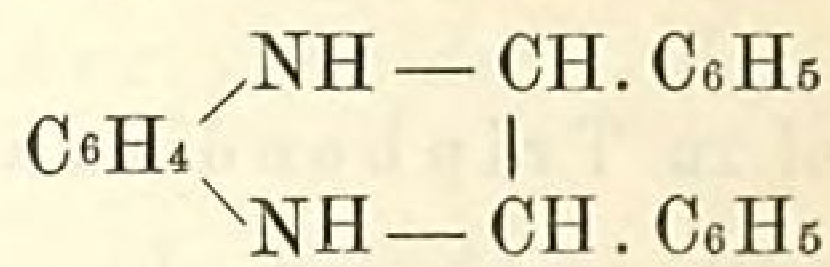
Das eigentliche Fluorindin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ N\,(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N\,(C_6H_5)\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ entsteht aus Azophenin (s. o.) durch Oxydation, aus Phenylindulin durch Sublimation etc. Die Fluorindine sind schwer lösliche, meist grünglänzende, unzersetzt flüchtige Krystalle, deren violettrote Lösungen ziegelrote Fluorescenz zeigen.

5. **Chinoxalinfarbstoffe.** Den Namen Chinoxaline wählte *Hinsberg* für die durch Kondensation von Diketonen und Orthodiaminen entstehenden Verbindungen. Für rein aromatische Verbindungen, wie Phenazin, führte man dann die Bezeichnung Azine ein, während als Chinoxaline die gemischten Verbindungen, wie das aus o-Phenylendiamin und Glyoxal entstehende Chinoxalin

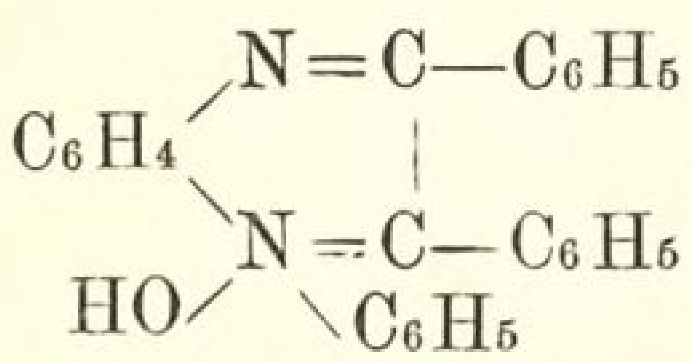
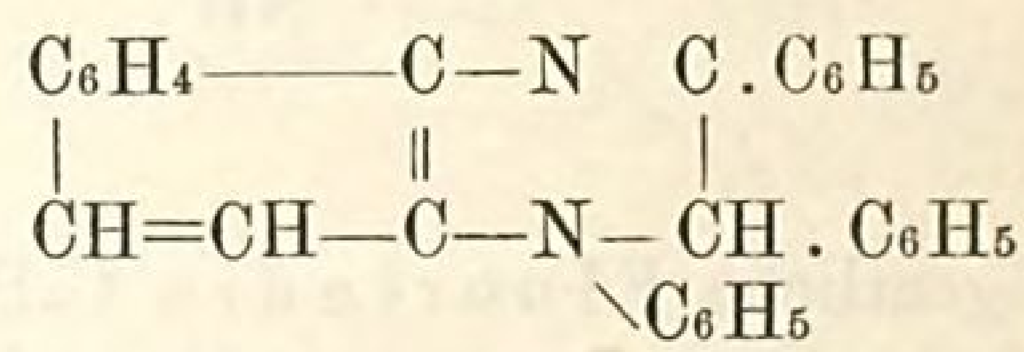
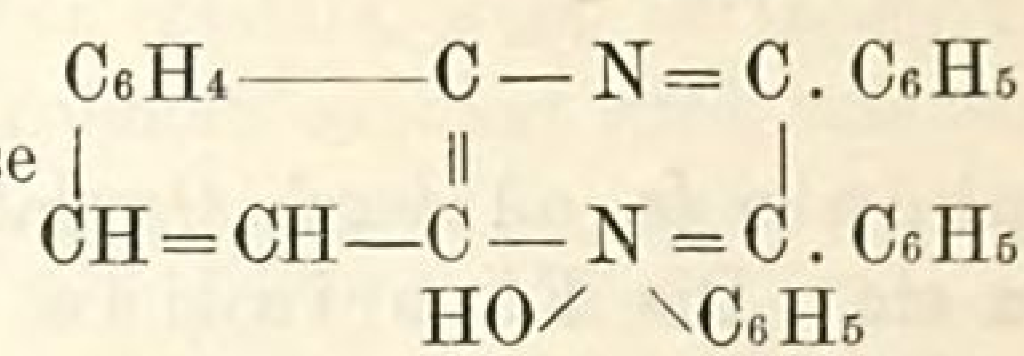
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N = CH\\ \quad\;\; |\\ N = CH\end{matrix}\right.$$

, bezeichnet werden.

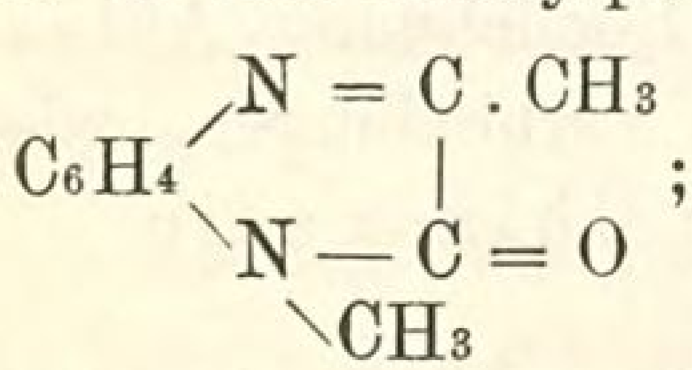
Lässt man analog dieser Reaktion o-Phenylendiamin auf Benzil wirken, so erhält man Diphenylchinoxalin  .

Ersetzt man Benzil durch Benzoin, so entsteht das Dihydrodiphenylchinoxalin  . Dieser Körper ist lebhaft gefärbt und besitzt starke Fluorescenz; er entsteht auch bei partieller Reduktion des vorigen. Das bei völliger Reduktion entstehende Tetrahydrodiphenylchinoxalin  , wahrscheinlich in zwei raumisomeren Modifikationen existierend, ist wieder farblos.

Lässt man nach *Kehrmann* u. *Messinger* Phenyl-o-phenylendiamin auf Benzil einwirken, so gelangt man zu einem gelben Farbstoffe

 . Aus Benzoin und β-Phenylnaphtylendiamin erhält man nach *O. Fischer* und *Busch*  , das durch Oxydation in die Azoniumbase  übergeht. Dieselbe Verbindung hatte schon *Witt* durch Einwirkung von Benzil auf β-Phenylnaphtylendiamin erhalten.

Durch Kondensation von substituierten o-Phenylendiaminen mit Ketonsäuren erhielten *Kehrmann* und *Messinger* neue Dihydrochinoxaline, z. B. aus Methylphenylendiamin und Brenztraubensäure die Verbindung

 ; durch Kondensation von Amidoderivaten des Phenyl-o-phenylendiamins mit Ketonen erhielten sie Azoniumbasen mit Safranincharakter, z. B. aus Amidophenyl-o-phenylendiamin (Diamido-

```
                                       N=C.C6H5
                                      /
diphenylamin) und Benzil H2N.C6H3      |        , analog bei Anwen-
                                      \
                                       N=C.C6H5
                                  HO/  \C6H5
```

dung des Diamidoderivates (Triamidodiphenylamin)

```
                    N=C.C6H5
                   /
          H2N.C6H3    |      .
                   \
                    N=C.C6H5
              HO/  \C6H4NH2
```

VII. **Anilinschwarz.** Ein Farbstoff unbekannter Konstitution, vielleicht den Indaminen oder den Indulinen sich anschliessend, ist das Anilinschwarz. Es wird in der Färberei nie in Substanz angewendet, sondern immer auf der Faser selbst erzeugt und zwar durch Oxydation von Anilinsalzen. Als Oxydationsmittel, die die Anilinsalze in Schwarz überzuführen vermögen, sind zu erwähnen: Chromsäure, Chlorsäure, Uebermangansäure, Ferricyanwasserstoff; Mangan- und Bleisuperoxyd; Eisenoxydsalze; Alkalichlorate in Gemisch mit Salzen von Kupfer und Vanadium, auch von Uran, Cer(?), Eisen etc. Bei der Bildung durch Chlorate und Metallsalze sind meist nur geringe Mengen letzterer erforderlich, sie scheinen als Sauerstoffüberträger zu wirken; ihre höhere Oxdationsstufe scheint die Oxydation zu bewirken, die niedere dann durch das Chlorat wieder oxydiert zu werden. Es soll nach *Witt* 1 T. Vanad zur Oxydation von 270000 T. Anilinsalz genügen. Auch bei Elektrolyse der Anilinsalze entsteht am positiven Pol Anilinschwarz.

Es entstehen bei der Oxydation verschiedene Produkte, zuerst Emeraldin, als Salz grün, als Base blau (Azurin), dann das eigentliche Anilinschwarz oder Nigranilin von deutlich basischen Eigenschaften, violettschwarz, grünschwarze, unbeständige Salze bildend. Nigranilin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Anilin und in Phenol löslich; von konz. Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst; rauchende Schwefelsäure führt es in Sulfosäuren über, deren Salze mit violettschwarzer Farbe löslich sind und sich zu Leukoverbindungen reduzieren lassen. Es enthält durch Alkohol- und Säureradicale ersetzbare Wasserstoffatome und entspricht der Formel $n(C_6H_5N)$, vielleicht $C_{18}H_{15}N_3$ (oder $C_{18}H_{13}N_3$?). Geht bei energischer Oxydation in Chinon, bei Reduktion zunächst in eine Leukoverbindung, dann in Paraphenylendiamin, Diamidodiphenylamin und etwas Diphenylamin über. Bei längerer Einwirkung von Anilin geht das Anilinschwarz in indulinartige Körper über; isoliert wurde ein

blauer Farbstoff, angeblich $C_{36}H_{29}N_5$. Durch weitere Oxydation geht das Nigranilin in das unvergrünliche Anilinschwarz über, das durch Säuren nicht mehr grün gefärbt wird (s. u.).

„Das Anilinschwarz wird fast niemals wie die übrigen Farbstoffe in den Farbenfabriken dargestellt, sondern stets auf der Faser erzeugt. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine sehr ausgedehnte Verwendung, für Wolle wird es bis jetzt nur wenig angewandt.

Für den Druck von Anilinschwarz sind unzählige Rezepte veröffentlicht und Patente genommen worden, welche alle auf der einen oder anderen der am Eingange mitgeteilten Bildungsweisen des Körpers beruhen. Am häufigsten ist Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfersalzen als Oxydationsmittel verwendet worden. Da nun die löslichen Kupferverbindungen die eisernen Teile des Druckapparates stark angreifen, hat man erstere durch Schwefelkupfer ersetzt, welches nach dem Aufdrucken an der Luft teilweise in Kupfersulfat verwandelt wird und als solches zur Wirkung kommt. Man druckt z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzs. Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf circa 30 ° geheizten feuchten Raum. Hier findet zunächst eine Oxydation des Schwefelkupfers und in demselben Masse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt. In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) zu ersetzen gesucht, wie es scheint, jedoch ohne bedeutenden praktischen Erfolg. Neben dem Schwefelkupfer finden hauptsächlich noch Ferro- und Ferricyankalium Verwendung“.

„Für die Druckerei ist es durchaus nötig, dass die Schwarzbildung nicht schon innerhalb der flüssigen Druckmasse vor sich geht, da sonst die letztere sehr bald unbrauchbar wird. Es können deshalb Oxydationsmittel wie Chromsäure, Mangansuperoxyd etc., welche direkt auf das Anilin oxydierend wirken, nicht angewendet werden. Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Baumwollfärberei. Hier ist im Gegenteil sogar eine möglichst rasche Oxydation resp. Schwarzbildung erwünscht. Man hat zur Baumwollfärberei häufig die Bildung von Anilinschwarz aus Mangansuperoxyd und Anilinsalzen benutzt. Baumwolle wurde mit Mangansuperoxyd imprägniert, indem man zunächst aus Manganchlorür und Alkalilauge Manganoxydul darauf niederschlug und dieses durch Oxydation an der Luft oder durch ein Chlorkalkbad in Superoxyd verwandelte. Auf dem erhaltenen sogenannten Manganbister schlägt sich beim Einbringen in eine saure Anilinlösung Anilin-

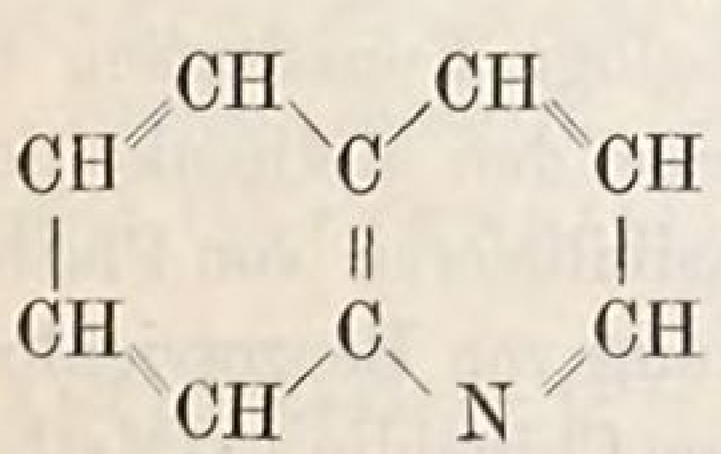
schwarz nieder, welches fest auf der Faser haftet. Gegenwärtig wird in der Färberei fast ausschliesslich Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt. Man mischt eine stark schwefelsaure Anilinlösung mit Kaliumbichromat und bringt die Baumwolle hinein. Beim Erhitzen schlägt sich das entstehende Anilinschwarz fest auf der Faser nieder. In allen Fällen wird das entstehende Anilinschwarzsalz durch ein alkalisches Bad (Soda oder Kreide) in die schwarze Base verwandelt.

Auf Wolle lässt sich eine haftende Anilinschwarzfärbung nur dann erzeugen, wenn diese vorher chloriert wurde.

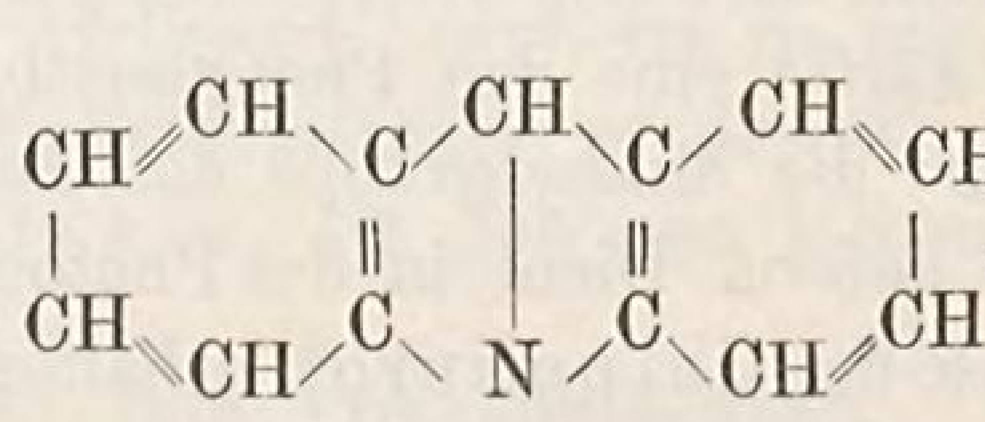
Ob das auf der Faser erzeugte Schwarz in allen Fällen mit den bisher untersuchten Produkten identisch ist, muss zweifelhaft erscheinen."
„Im Allgemeinen scheint die Oxydation auf der Zeugfaser eine höhere und weitergehende zu sein, als in Lösungen. Das in Substanz dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure stets in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses „Nachgrünen" ein grosser Uebelstand. Saure Dämpfe, wie sie häufig in den Arbeitslokalen auftreten, namentlich schweflige Säure, welche sich beim Brennen des Leuchtgases entwickelt, ändert die Nuance der schon fertigen Druckware. Durch energischere Oxydation hat man nun dieses Nachgrünen des Anilinschwarz zu vermeiden oder auf ein Minimum zu reduzieren gesucht. Die hiebei entstehenden Körper sind jedenfalls von dem oben beschriebenen (dem Nigranilin) verschieden und vielleicht höhere Oxydations- oder Chlorierungsprodukte desselben. Auch durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat (Bildung des Anilinschwarzchromats) sowie durch eine schwache Chlorkalkbehandlung sucht man dem Uebelstand des Nachgrünens abzuhelfen.

Das auf der Faser erzeugte Anilinschwarz gehört zu den solidesten Farben. Es ist völlig beständig gegen Seifenbäder, wird von Licht und Luft sehr wenig angegriffen und verträgt eine schwache Behandlung mit Chlor. Stärkere Chlorbehandlungen führen es in ein rötliches Braun über." (*Nietzki.*)

VIII. **Chinolin- und Acridinfarbstoffe.** Zu den Chromogenen gehören auch Chinolin und Acridin:



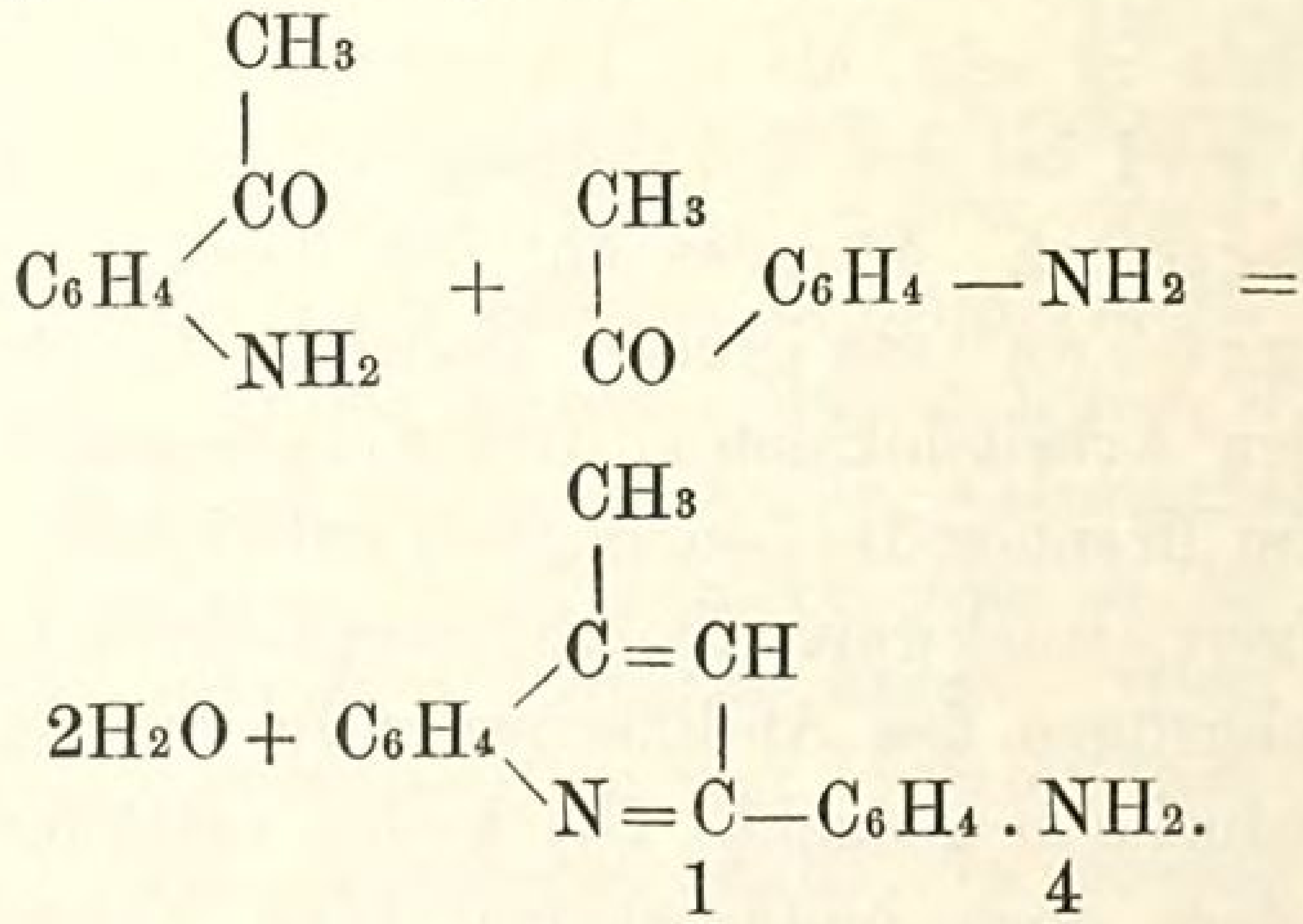
und



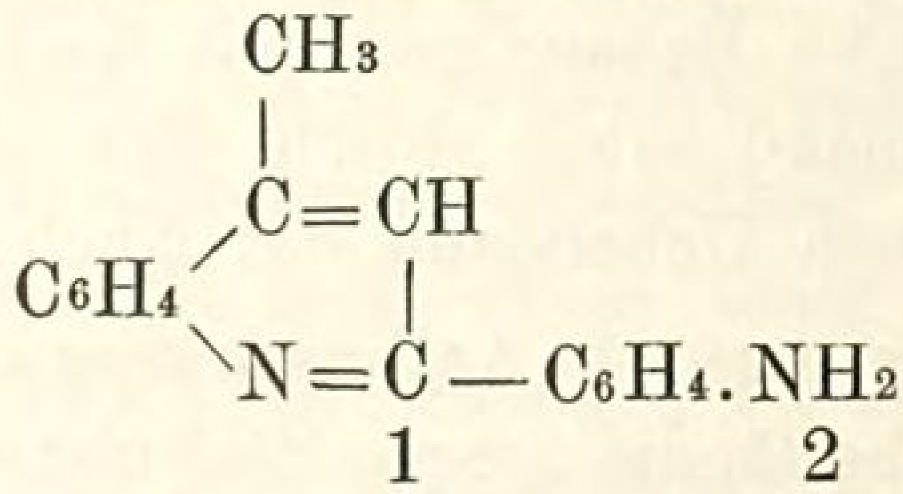
,

dem Naphtalin, bezw. Anthracen analog konstituiert. Ihre chromogene Natur ist wenig entwickelt; beim Chinolin tritt sie erst bei Eintritt amidierter Phenylgruppen deutlich hervor. Ein guter Teil der hier anzuführenden Farbstoffe schliesst an die Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe an, doch scheint ihr Farbstoffcharakter zugleich von dem in Chinolin und Acridin vorkommenden Pyridinringe abzuhängen, weswegen sie hier mit abgehandelt werden sollen.

1. **Chinolinfarbstoffe.** Von Chinolinfarbstoffen ist zunächst der als Flavanilin bezeichnete gelbe Farbstoff zu erwähnen. Er wird dargestellt durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf höhere Temperatur und lässt sich erhalten durch Kondensation gleicher Molekule o- und p-Amidoacetophenon nach



Einen isomeren Farbstoff, das i-Flavanilin



erhält man durch Erhitzen von o-Amidoacetophenon mit Chlorzink.

Der älteste gleichzeitig mit *Perkin*'s Mauveïn von *Williams* entdeckte Chinolinfarbstoff ist das Cyanin (Isoamylcyanin) oder Chinolinblau, erhalten durch Einwirkung von Aetzalkalien auf das Reaktionsprodukt aus Amyljodid und dem Gemisch äquivalenter Mengen Chinolin und Lepidin (γ-Methylchinolin). Es hat die Formel $C_{29}H_{35}N_2J$ und dürfte eine den Phenylmethanfarbstoffen analoge Konstitution besitzen; die Methylgruppe des Lepidins dürfte hiebei den Methankohlenstoff liefern. Dient in der Photographie zum Sensibilisieren von Platten, ebenso das Chinolinrot, erhalten durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlenteerchinolin, bezw. ein Gemenge von Chinaldin (α-Methyl-

chinolin) und Isochinolin bei Gegenwart von Chlorzink. Scheint eine den Diamidotriphenylmethanfarbstoffen ähnliche Konstitution zu besitzen.

Das Chinolingelb schliesslich scheint sich den Phtaleïnen anzuschliessen. Es entsteht bei Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin; kommt als Chinolingelb spritlöslich in den Handel; Chinolingelb wasserlöslich ist das Natriumsalz seiner Sulfosäuren.

Auch das Aldehydgrün, (Usèbegrün), dieser alte durch Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin und Behandeln des Reaktionsproduktes mit unterschwefligs. Natron entstehende Farbstoff, scheint ein Chinolinderivat und zwar ein Derivat des Trichinolylmethans zu sein; doch wird es auch als Trialdolpararosanilin betrachtet.

2. **Acridinfarbstoffe.** Von Acridinfarbstoffen sind zunächst Acridingelb, Acridinorange und Acridinrot zu erwähnen. Um zum Orange zu gelangen, kondensiert man Formaldehyd mit Dimethyl-m-phenylendiamin zu Tetramethyltetramidodiphenylmethan:

$$CH_2O + 2C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\ NH_2\end{cases} = CH_2\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\ NH_2\end{cases}\\ C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ N(CH_3)_2\end{cases}\end{cases} + H_2O.$$

Erhitzt man dies mit Säuren, so entsteht unter Ammoniakabspaltung Tetramethyldiamidohydracridin (Leukoacridinorange)

$$CH_2\begin{cases}C_6H_3-N(CH_3)_2\\ \qquad >NH\\ C_6H_3-N(CH_3)_2\end{cases},$$

das durch Oxydation in Tetramethyldiamidoacridin

$$CH\begin{cases}C_6H_3-N(CH_3)_2\\ \text{———}\;N\\ C_6H_3-N(CH_3)_2\end{cases}$$

übergeht, dessen Zinkdoppelsalz als Acridinorange im Handel ist.

Das Acridingelb leitet sich vom m-Toluylendiamin ab; das Acridinrot scheint höher alkyliert, vielleicht benzyliert zu sein.

Stehen diese in Beziehung zum Diphenylmethan, so die nun folgenden Chrysanilin und Benzoflavin, die sich vom Phenylacridin $C_6H_5-C\begin{cases}C_6H_4\\ \text{———}\\ C_6H_4\end{cases}N$ ableiten, zum Triphenylmethan.

Chrysanilin, oder richtiger ein Gemenge von mindestens zwei Chrysanilinen, ist (als salzs. Salz) schon länger unter den Namen Phosphin, Philadelphiagelb, Ledergelb als Nebenprodukt der Fuchsinschmelze bekannt. Ein einheitliches Chrysanilin erhält man durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin, Reduktion des entstandenen Produktes zu o-Di-p-triamidotriphenylmethan

$$(4)\ H_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, CH\begin{matrix} \diagup\ (1)\ C_6H_4 \,.\, NH_2(2) \\ \diagdown\ C_6H_4 \,.\, NH_2(4) \end{matrix}$$

und Oxydation dieses Körpers zu (unsymmetrischem) Diamidophenylacridin (= Chrysanilin)

$$H_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, C\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \text{———} \\ \diagdown C_6H_3 \diagup \end{matrix} N\quad(C_6H_3\text{—}NH_2)$$

. In der Fuchsinschmelze dürfte demnach das Orthotoluidin bei der Chrysanilinbildung wesentlich beteiligt sein und es dürfte im Phosphin neben dem eigentlichen Chrysanilin noch mindestens ein methyliertes Chrysanilin vorhanden sein. Ein Reinigungsverfahren des Phosphins beruht auf seiner Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure und auf der Schwerlöslichkeit seines Nitrates.

Benzoflavin, das symmetrische Diamidomethylphenylacridin

$$C_6H_5 \,.\, C\begin{matrix} \diagup C_6H_2\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -NH_2 \\ \diagdown \end{matrix} \\ \text{———} \\ \diagdown C_6H_2\begin{matrix} \diagup \\ -NH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix} N$$

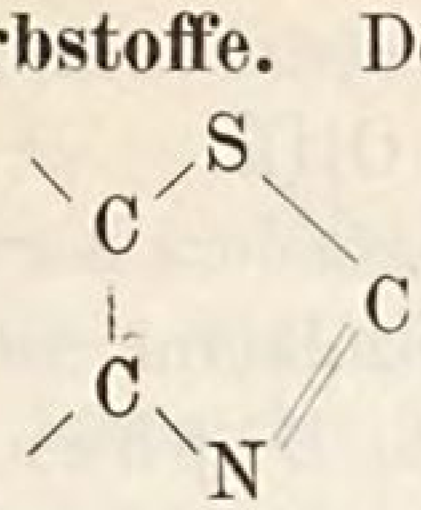
, entsteht analog aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin.

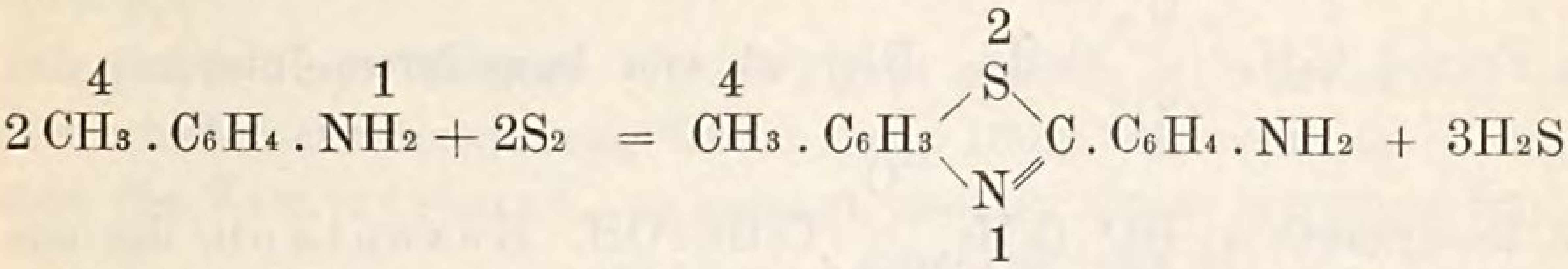
Endlich ist noch zu erwähnen das Flaveosin, ein gelber Farbstoff mit schöner Fluorescenz, der in folgender Weise erhalten wird. Man erhitzt Acetyldiäthyl-m-phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid; das entstehende Phtalein

$$\begin{matrix} C_6H_4 - C \\ | \qquad\ \ | \\ CO - O \end{matrix}\begin{matrix} \diagup C_6H_3\begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown NH \,.\, COCH_3 \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3\begin{matrix} \diagup NH \,.\, COCH_3 \\ \diagdown N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

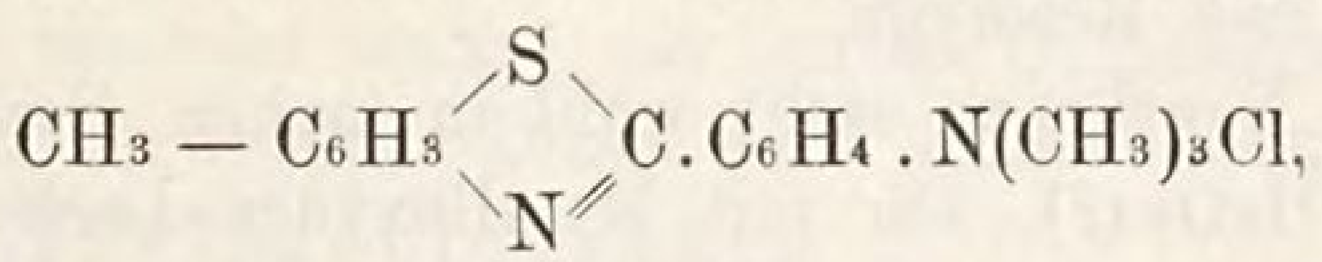
liefert dann beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Ammoniak und Essigsäure das Flaveosin, wohl

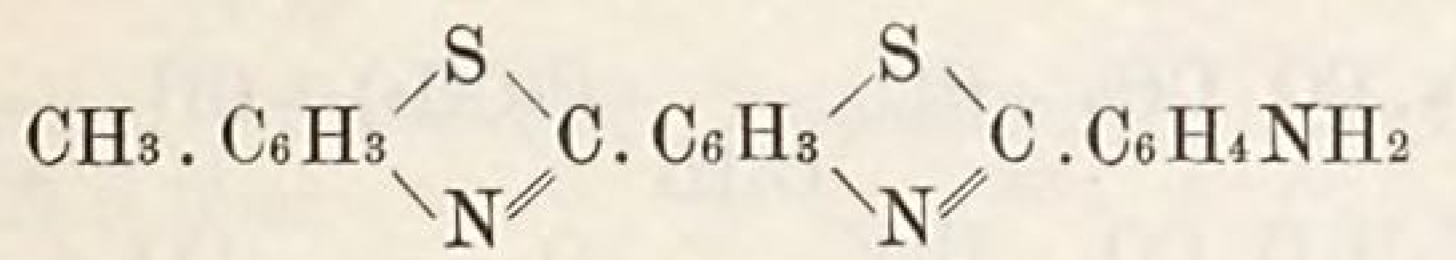
$$\begin{matrix} C_6H_4 - C \\ | \\ CO - OH \end{matrix}\begin{matrix} \diagup C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \\ \text{———} \\ \diagdown C_6H_3 - N(C_2H_5)_2 \end{matrix} N \,.$$

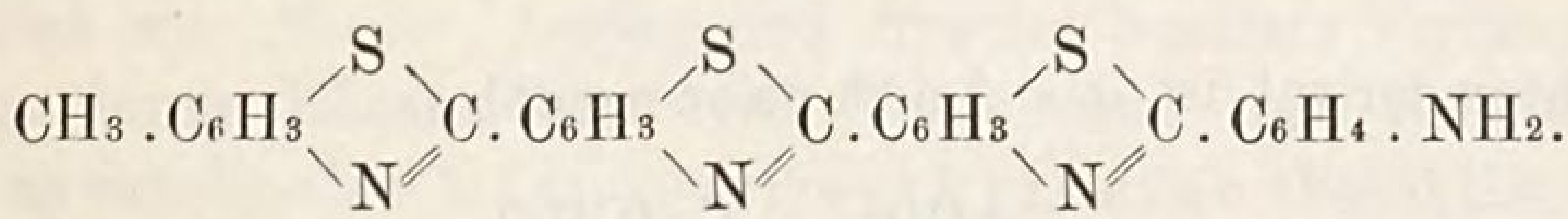
IX. **Thiazolfarbstoffe.** Den Thiazolfarbstoffen liegt der fünfgliedrige Ring  zu Grunde und zwar derivieren sie von dem beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel nach



entstehenden Dehydrothiotoluidin (Amidobenzenyltolylmerkaptan), einer farblosen, in ihren Salzen gelb gefärbten Verbindung.

Von ihm leitet sich zunächst ab das Thioflavin T als sein Trimethylchlorid  entstehend durch Erhitzen desselben mit Methylalkohol und Salzsäure; basischer Farbstoff, der tannierte Baumwolle grüngelb, Seide in gebrochenem Seifenbad gelb mit grüner Fluorescenz färbt.

Ferner gelangt man vom Dehydrothiotoluidin und Toluidin durch weiteres Erhitzen mit Schwefel, indem der Prozess der Thiazolbildung sich wiederholt, zur Primulinbase, einem Gemenge der Verbindungen  und



Durch Sulfonieren erhält man daraus das Primulin selber. Dies ist ein schwefelgelbes, in Wasser lösliches Pulver, das Baumwolle gelb färbt. Da es Amidogruppen enthält, lässt es sich auf der Faser diazotieren und mit Amin- und Phenolsulfosäuren (den „Entwicklern") zu neuen Farbstoffen kuppeln. Diese Ingrainfarben zeigen je nach der Natur der Entwickler die verschiedenste Färbung.

X. **Oxyketone und Xanthone.** Hydroxylierte aromatische Ketone, die Hydroxyle in Orthostellung zu einander enthalten, sind Farbstoffe, so das durch Kondensation von Benzoesäure oder Benzotrichlorid mit Pyrogallol entstehende Alizaringelb A, das Trioxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$, und das durch Einwirkung von

Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol entstehende Alizaringelb C, das Trioxyacetophenon $CH_3 . CO . C_6H_2(OH)_3$.

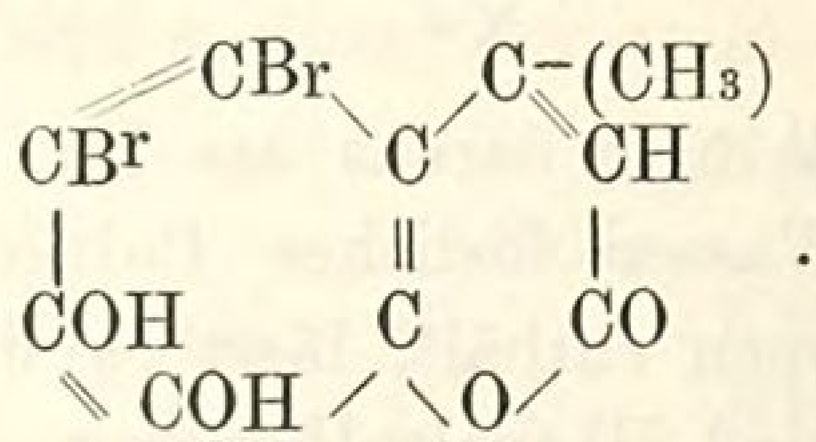
Der chromogene Charakter tritt besonders hervor, wenn im Benzophenon ein Sauerstoff die beiden Benzolkerne in Orthostellung zur Ketongruppe verkettet. Das so gebildete Diphenylenketonoxyd oder Xanthon zeigt gelbe Farbe mit grünlicher Fluorescenz; es hat die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H_4$. Hier ist von besonderem Interesse das 2,7 Dioxyxanthon $\underset{(7)}{HO . C_6H_3} \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} \underset{(2)}{C_6H_3 . OH}$, Euxanthon, das aus der Euxanthinsäure des Purrée (Indischgelb s. sp.) abgespalten und auch synthetisch erhalten wurde, z. B. aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin.

Zu den Xanthonen steht wohl in naher Beziehung das Galloflavin $C_{13}H_6O_9$ (?), ein mit Metalloxyden Lacke bildender Farbstoff, der durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf eine 2 Mol. Kaliumhydroxyd enthaltende Gallussäurelösung entsteht.

Auch hydroxylierten Cumarinen mit 2 Hydroxylen in Orthostellung zu einander, z. B. Dioxymethylcumarin kommt die Eigenschaft gelber Beizenfarbstoffe zu. Das Dioxymethylcumarin entsteht durch Kondensation von Acetessigester mit Pyrogallol:

$$\begin{matrix} HO \diagdown & & \diagup H \\ & C_6H_2 & \\ HO \diagup & & \diagdown OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 . CO . CH_2 \\ | \\ C_2H_5O . CO \end{matrix} = \begin{matrix} HO \diagdown & & \diagup C(CH_3) = CH \\ & C_6H_2 & \qquad | \\ HO \diagup & & \diagdown O \text{———} CO \end{matrix} \begin{matrix} + H_2O \\ + C_2H_6O \end{matrix}$$

Sein Dibromderivat ist das Anthracengelb



XI. **Indigofarbstoffe.** Schliesslich sei auch hier der Indigofarbstoffe gedacht, wenn gleich der Indigo erst bei den Pflanzenfarbstoffen weiter besprochen werden soll. Die Farbstoffe der Gruppe, deren Konstitution *Baeyer* ermittelt hat, leiten sich in letzter Linie vom Indol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CH$ ab; dem Indigblau kommt die Kon-

stitution $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C = C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$ zu.

Dieses Indigblau nun ist synthetisch in verschiedener, wenn auch bis jetzt nicht lohnender Weise hergestellt worden. Diese, und zwar nur die technisch versuchten Methoden sind hier kurz zu besprechen.

1. Die erste Methode (*Baeyer*) geht von der Zimmtsäure aus, deren technische Gewinnung früher (pag. 1009) besprochen ist. Nitriert man die Zimmtsäure, so gelangt man zu einem Gemenge von o- und p-Nitrozimmtsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH.COOH\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$; diese werden als Aethyläther getrennt. Da im Indigblau —CO— und —NH— in der Orthostellung zu einander stehen, ist nur die Orthonitrozimmtsäure zur Indigosynthese zu verwenden. Diese wird durch Bromaddition in o-Nitrodibromphenylpropionsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHBr-CHBr-COOH\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

und diese durch Behandlung mit Alkalien in die o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{\equiv}C.COOH\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$ verwandelt. Letztere geht bei Reduktion in alkalischer Lösung (mit Traubenzucker, xanthogens. Salzen) in Indigblau über.

2. Das von *Meister*, *Lucius* und *Brüning* benutzte Verfahren geht von dem durch Kondensation von Benzaldehyd und Aceton (nach *Claisen*) zu erhaltendem Cinnamylmethylketon (Benzylidenaceton) $C_6H_5.CH{=}CH-CO.CH_3$ aus. Dies liefert beim Nitrieren das o- und das p-Nitroderivat $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH-COCH_3\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$. Ersteres liefert, mit Alkalien behandelt, Indigblau.

3. Nach *Heumann* erhält man Indigblau beim Verschmelzen von Phenylglycocoll $C_6H_5NH.CH_2COOH$ mit Alkali und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung. Bessere Resultate soll nach *Heumann* das Verschmelzen von Phenylglycocollorthocarbonsäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown NH.CH_2COOH\end{matrix}$ liefern; die badische Anilin- und

Sodafabrik stellt neuerdings durch Verschmelzen dieser Säure mit Aetznatron Indoxyl bezw. Indoxylcarbonsäure (Indophor) her:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(OH) \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown\ NH\ \diagup\end{array}CH \text{ und } C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(OH) \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown\ NH\ \diagup\end{array}C.COOH,$$

die für sich oder auf der Faser leicht in Indigblau übergeführt werden können. Durch Behandeln von Phenylglycocoll mit rauchender Schwefelsäure entsteht nach *Heumann* Indigblaudisulfosäure

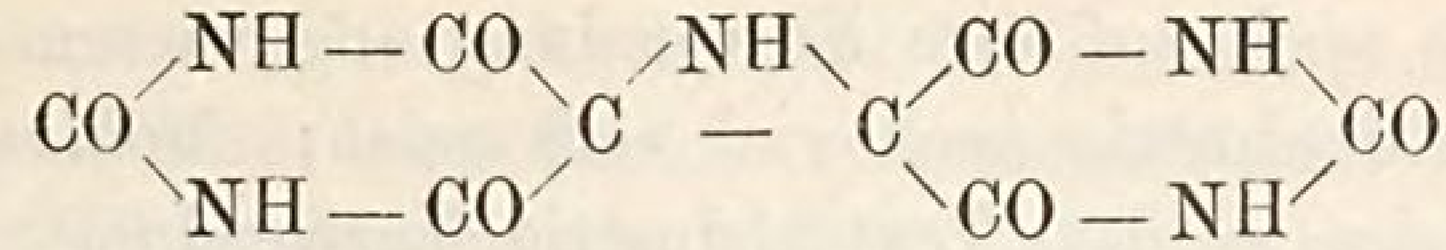
$$HSO_3.C_6H_3\begin{array}{l}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{array}C = C\begin{array}{l}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{array}C_6H_3.SO_3H.$$

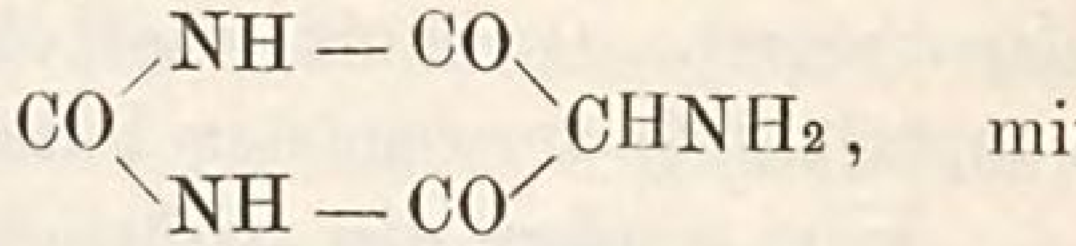
Die o-Nitrophenylpropiolsäure, kurzweg Propiolsäure genannt, fand früher beschränkte Anwendung zur Erzeugung von Indigo auf der Faser. Als Indigosalz wird jetzt von *Kalle u. Cie.* die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons $NO_2.C_6H_4.CHOH.CH_2.CO.CH_3$ in den Handel gebracht, die durch Alkalien auf dem Gewebe unter Indigobildung zerlegt wird. Indophor ist oben bereits erwähnt. — Auch von Toluol und Naphtalin derivierende Blau's sind dargestellt. Das weitere über Indigo s. sp.

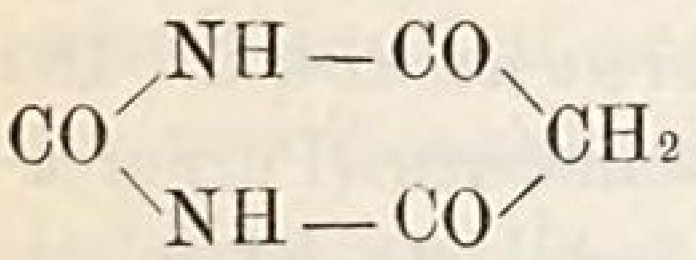
Sonstige organische Farbstoffe.

I. **Künstliche Farbstoffe.** Von künstlichen organischen Farbstoffen, die nicht vom Teer ausgehend dargestellt werden, sind nur drei zu erwähnen: Murexid, Canarin und Cachou de Laval.

Das Murexid ist nach der Pikrinsäure der älteste zur Verwendung gekommene künstliche Farbstoff, deshalb auch jetzt noch, wenn schon nicht mehr verwendet, von Interesse. Behandelt man Harnsäure $CO\begin{array}{l}\diagup NH - CO - C - NH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\ \ \| \\ \diagdown NH \text{———} C - NH \diagup\end{array}CO$ mit Salpetersäure, so entsteht Alloxan (Mesoxalylharnstoff) $CO\begin{array}{l}\diagup NH - CO \diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup\end{array}C(OH)_2$ neben Alloxantin $CO\begin{array}{l}\diagup NH - CO \diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup\end{array}C(OH) - C(OH)\begin{array}{l}\diagup CO - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup\end{array}CO.$ Fügt man zu dem Abdampfungsrückstand der Harnsäure mit Salpetersäure Ammoniak, so entsteht das Murexid $C_8H_4N_5O_6NH_4.H_2O$, das als Ammoniaksalz der Purpursäure



aufzufassen ist. Es entsteht ferner bei Oxydation von U r a m i l (Amidobarbitursäure, Amidomalonylharnstoff)  mit Quecksilberoxyd; das Uramil lässt sich aus Alloxan erhalten, entsteht aber auch aus B a r b i t u r s ä u r e, die sich als Malonylharnstoff



aus Malonsäure und Harnstoff synthetisch darstellen lässt. M u r e x i d bildet im durchfallenden Licht rot erscheinende Prismen, mit grünem Flächenschimmer. Durch Säuren wird es entfärbt. Seine Anwendung als R o u g e d e N a p l e s beruht auf der Bildung von Metalloxydlacken.

C a n a r i n (P e r s u l f o c y a n g e l b) entsteht als in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches gelbes Pulver beim Behandeln von Rhodankalium mit Chlor (resp. mit chlors. Kalium bei Gegenwart von Salzsäure). Ist vielleicht mit *Liebig*'s Pseudoschwefelcyan $C_3HN_3S_3$ identisch. Seine Lösung in Alkali färbt ungebeizte Baumwolle gelb; die Färbungen sind gegen Seife und Licht beständig.

Als C a c h o u d e L a v a l finden die zuerst von *Croissant* und *Bretonnière* hergestellten sog. S u l f i n f a r b e n Anwendung, die beim Schmelzen von Sägemehl, Kleie etc. mit Schwefelnatrium entstehen. Sie sind schwefelhaltig und von unangenehmen Geruch; finden in der Baumwollfärberei (als Beizenfarbstoffe) ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung verschieden nuancierter, seifenbeständiger brauner Farben. C a n a r i n und C a c h o u d e L a v a l zeigen auf der Faser gegen basische Farbstoffe das Verhalten einer Beize, können deshalb nachgefärbt werden.

II. **Natürliche Farbstoffe.** Die vom T i e r- und P f l a n z e n r e i c h gelieferten F a r b s t o f f e besitzen trotz der Entwickelung der Teerfarbenindustrie immerhin noch Bedeutung. Es ist zwar der K r a p p in der Färberei durch Alizarin verdrängt, allein I n d i g o wird immer noch aus der Indigpflanze gewonnen, wenn er auch synthetisch hergestellt werden kann. Von den übrigen natürlichen organischen Farbstoffen ist bezüglich der Konstitution fast nichts oder doch so wenig bekannt, dass an eine synthetische Darstellung vorderhand nicht zu denken ist. Ihre Bedeutung hat abgenommen, aber in einzelnen Fällen

sind wir immer noch auf ihre Verwendung angewiesen. Einzelne werden in der Textilindustrie noch viel verwendet; *Möhlau* („Organische Farbstoffe, welche in der Textilindustrie Verwendung finden") führt z. B. an: Cochenille, Orseille, Orlean, Wau, Curcuma, Quercitron, Kreuzbeeren, Gelbholz, Rotholz, Blauholz, Catechu, wozu noch als hauptsächlich verwendeter Pflanzenfarbstoff der Indigo hinzutritt.

Wir werden die natürlichen Farbstoffe einteilen nach der Abstammung in tierische und pflanzliche Farbstoffe.

1. **Tierische Farbstoffe.** Der älteste tierische Farbstoff, im Altertum hochberühmt, war der Saft der Pupurschnecke. Der aus dem Safte verschiedener Schnecken des Mittelmeeres (Purpurea- und Murexarten) unter Einfluss des Sonnenlichtes gebildete rotviolette Farbstoff enthält nach *Witt* Indigblau neben einem wenig beständigen Rot; hat nur noch historisches Interesse.

Noch heute ist dagegen ein geschätzter Farbstoff die Cochenille, die seinerzeit den Kermes (Coccus ilicis von Quercus ilex) verdrängte, wie dieser im Mittelalter den Purpur der Purpurschnecke verdrängt hatte. Die Cochenille ist das Weibchen einer Schildlaus Coccus cacti, das in Mexiko, West- und Ostindien, sowie auf den Kanarischen Inseln in den sog. Nopalerien auf Cactusarten (z. B. Nopal = Opuntia coccionellifera) gezüchtet wird. Es wird im Winter gesammelt, auf heissen Platten getötet und direkt in den Handel gebracht. Die mit weisslichem Wachsüberzug versehenen silbergrauen Sorten werden vor den schwarzen bevorzugt.

Die Cochenille enthält circa 10 % des roten Farbstoffes, der Carminsäure. Sie wird erhalten durch Fällen des Wasserauszuges mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleilackes mit Schwefelwasserstoff. Wurde früher als Glucosid $C_{17}H_{16}O_{10}$ betrachtet, das durch Säuren in Zucker und Carminrot $C_{11}H_{12}O_7$ gespalten werde; dann war bekannt, dass der Carmin durch Salpetersäure in Trinitrococcussäure (Trinitrocresotinsäure) $CH_3 . C_6(NO_2)_3OH . COOH$ übergeführt wurde. Nach neueren Untersuchungen von *Miller* und *Rhode*, sowie *Schunck* und *Marchlewski* ist das Carminrot mit der Carminsäure identisch; letztere, die auch krystallisiert erhalten wurde, ist das Hydrat eines Methyldioxynaphtochinons

$$\begin{array}{l} CH = C(CH_3) - C - CO - CH \\ \;| \qquad\qquad\quad\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ C(OH) = CH - C - CO - COH \end{array} .$$

Die Carminsäure bildet mit Kalk-, Thonerde-, Zinnsalzen etc., gefärbte Lacke.

Den „Carmin", diese feurig rote Farbe, erhält man durch Auskochen von Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun (oder Alaun und Weinstein) und Stehenlassen der klaren Abkochung an der Luft, wobei sich der fein verteilte Farbstoff abscheidet; zur besseren Abscheidung wird zuweilen etwas Eiweiss oder Hausenblase zugegeben. Die Carminlacke (Münchener Lack, Florentiner Lack, Kugellack etc.), sind Thonerde- oder Zinnverbindungen der Carminsäure; finden als Malerfarbe etc. Verwendung und sind oft mit Kreide, Talk etc. gestreckt. Ausgefärbt wird die Carminsäure auf Wolle als Zinnlack (scharlachrot), direkt mit einem wässerigen Cochenilleauszug unter Zusatz von Zinnchlorid erzeugt.

Kermes (s. o.) scheint neben einem gelben Farbstoff Carminsäure oder einen ähnlichen Farbstoff zu enthalten. Nicht mehr im Gebrauch ist gleichfalls die deutsche oder Wurzelcochenille (Coccus polonicus von der Wurzel von Scleranthus annuus), dagegen ist noch zu erwähnen die Lackschildlaus (Coccus lacca oder C. ficus von Ficus religiosa, F. indica und andern Bäumen). Durch den Stich des befruchteten Weibchens wird aus den jungen Zweigen ein braunrotes Harz ausgeschieden, das die Tiere und Eier umhüllt und den Zweig als warzige Kruste umgiebt. Die so umhüllten Zweigstücke bilden den Stocklack, abgeklopfte Stücke des Harzes den Körnerlack. Das Harz enthält etwa 70—80 % Harze und etwa 10 % eines Farbstoffes, der dem Harz durch Ausziehen mit schwacher Sodalösung (unter Hinterlassung von Schellack) entzogen und aus der Lösung durch Alaun als roter Farblack gefällt wird. Dieser Farblack ist der sog. Lack-Lack (Lack-Dye, Indischer Lack), der nicht, wie früher angenommen, Carminsäure, sondern Laccaïnsäure $C_{16}H_{12}O_8$ als Farbstoff enthält und ähnlich wie Cochenille in der Wollfärberei benutzt wird.

Schliesslich sei noch des früher bereits (pag. 1082) gestreiften Indischgelb (Purrée, Piuri) gedacht. Das Indischgelb kommt aus Ostindien und China zu uns; es ist das Sediment des Harnes von Kühen, die mit Mangoblättern (von Garcinia Mangostana) gefüttert werden. Enthält als wesentlichen Bestandteil das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure $C_{19}H_{18}O_{11}$. Die Euxanthinsäure ist die esterartige Verbindung von Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$ und zwar

$$(HO).C_6H_3\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OH),$$

mit Glycuronsäure $C_6H_{10}O_7$; das Euxanthon findet sich wohl in den

Mangoblättern und geht unter Addition von Glycuronsäure in den Harn der Kühe über. Indischgelb findet als Malerfarbe Verwendung.

2. **Pflanzliche Farbstoffe.** Viel zahlreicher und wichtiger sind die Pflanzenfarbstoffe. Hier finden Wurzeln, Rinden, Hölzer, Kräuter und Blätter, Blüten und Blütenteile, Früchte und Samen, ferner Harze und Extrakte Verwendung; auch die Flechten liefern ihren Beitrag und selbst aus einem Schlauchpilze (Monascus purpureus) wird in China ein dauerhafter roter Farbstoff (Ang-Quac) gewonnen.

Von Farbwurzeln ist der jetzt verdrängte Krapp bereits früher besprochen (pag. 1034). Sonst wären Alkanna, Curcuma, Sauerdornwurzel zu erwähnen, sowie daran zu erinnern, dass auch unsere gelbe Rübe (die Wurzel von Daucus Carota) einen interessanten Farbstoff, den Kohlenwasserstoff Carotin (vergl. pag. 1015) enthält, der zum Färben von Butter und Käse benutzt wird.

Alkanna ist die Wurzel der Alkanna tinctoria (Anchusa tinctoria), einer besonders in Ungarn wachsenden Pflanze. Sie enthält als Farbstoff das Alkannarot oder Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$, einen in Fetten, ätherischen Oelen löslichen Farbstoff; der Wurzelextrakt dient deshalb zum Färben von Oelen, Pomaden, Tinkturen etc.

Curcuma (Gilbwurz, Turmeric) ist der Wurzelstock der in den Tropen kultivierten Curcuma longa; der gelbe Farbstoff desselben ist das Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$ (?), das bekanntlich von Alkalien, auch von Borsäure braun gefärbt wird, deshalb als Reagens Anwendung findet. Curcuma findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei; fixiert sich direkt auf Baumwolle und dient zum Nuancieren roter Farbstoffe; findet auch zum Färben von Butter, Wachs und Oelen Verwendung.

Die Sauerdornwurzel (Berberitzenwurzel) von Berberis vulgaris enthält einen, auch in andern Pflanzen vielfach vorkommenden gelben alkaloidischen Farbstoff, das Berberin $C_{20}H_{17}NO_4$, das zu den Chinolinfarbstoffen zu zählen ist. Findet als Abkochung in der Färberei Verwendung; fixiert sich direkt auf der Tierfaser und der tannierten Baumwolle; scheint fast ausschliesslich zum Färben des Leders benutzt zu werden.

Von Rinden ist zunächst die Quercitronrinde, die Rinde der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus tinctoria) zu erwähnen. Der darin enthaltene gelbe Farbstoff ist das Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12}$, das als Glycosid durch Säuren in Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ und Rhamnose $C_6H_{14}O_6$ gespalten wird. Ein ziemlich reines Quercetin kommt

als Flavin, durch Kochen der Rinde mit verdünnter Schwefelsäure hergestelltes Extrakt, in den Handel. Quercitrin und Quercetin färben die mit Thonerde gebeizte Pflanzenfaser schön gelb; die Zinnoxydlacke sind orangegelb gefärbt; beim Färben scheint Spaltung des Quercitrins und Bildung des Quercetinlackes stattzufinden. Man färbt das Quercitrin auf mit Soda gebeizter Wolle und auf mit Thonerde oder Eisen gebeizter Baumwolle. Das Flavin dient besonders zur Nuancierung der auf Zinnbeize gefärbten Cochenille. — Aus der Rinde von Rhamnus utilis und Rh. chlorophorus wird das chinesische Grün (Lo-kao) gewonnen; besteht aus dem Thonerde- und Kalklack einer glucosidischen Säure (Lokaïn, Lokaonsäure); wird besonders von den Chinesen zum Färben von Seide und Baumwolle verwendet.

Von Hölzern finden Rot-, Blau- und Gelbhölzer Anwendung. Die eigentlichen Rothölzer stammen von Caesalpiniaarten; die beste Sorte, das Fernambukholz (Brasilholz, Nicaraguawood) ist das Kernholz von Caesalpinia echinata. Sie enthalten das Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$, das Chromogen des eigentlichen Farbstoffes, des durch Oxydation äusserst leicht sich bildenden Brasileïns $C_{16}H_{12}O_6$. Das Brasilin ist auch im Sappanholz, dem ostindischen Rotholz von Caesalpinia Sappan enthalten. Brasilin bezw. Brasileïn findet als Rotholzextrakt oder Abkochung als Beizenfarbstoff in der Woll- und Baumwollfärberei Anwendung. Giebt mit Alaunbeize dem Alizarinlack nahekommende Färbungen; der Zinnlack ist lebhafter gefärbt; auf Wolle entsteht bei Chrombeize ein schönes Braun. — Ein anderer Farbstoff, das Santalin $C_{15}H_{14}O_5$ oder $C_{17}H_{16}O_6$, findet sich im roten Santelholz (Caliaturholz von Pterocarpus santalinus, Ostindien); denselben Farbstoff enthält auch das Camwood (Cambaholz von Baphia nitida). Das Santelholz erzeugt auf gechromter Wolle ein schönes bräunliches Rot; dient auch zum Färben von Tinkturen und Firnissen.

Blauholz (Campecheholz) ist das Kernholz des Haematoxylon campechianum aus Yucatan, Honduras, Jamaica; es enthält das Chromogen Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6$, aus dem durch Oxydation leicht der Farbstoff Haemateïn $C_{16}H_{12}O_6$ entsteht. Auch Extrakte sind im Handel. Findet in Form des Extraktes oder Dekoktes in der Färberei und Druckerei ausgedehnte Verwendung. „Auf Thonerdebeize erzeugt das Haematoxylin eine grauviolette Färbung, welche offenbar von dem durch Oxydation an der Luft erzeugten Thonerdelack des Haemateïns herrührt. Kupfersalze erzeugen ein dunkles Blau, Eisensalze und Chromsäure dagegen ein tiefes Schwarz. In der Färberei und Druckerei mit Blauholz werden häufig mehrere dieser Beizmittel

gleichzeitig angewandt. Man fixiert z. B. auf Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passieren. Die durch Eisen oder Chromsäure erzeugten Verbindungen sind jedenfalls Metalllacke höherer Oxydationsprodukte, deren Natur bis jetzt noch wenig bekannt ist. Das Blauholz findet eine starke Verwendung, sowohl in der Baumwoll- als in der Wollenindustrie. Für Wolle wird es namentlich in Verbindung mit Chromsäure oder Eisen zum Schwarzfärben angewandt. Die Wolle wird meist in einem Bade von Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure angesotten und in Blauholzabkochung oder Extraktlösung ausgefärbt. Baumwolle wird zur Schwarzfärberei abwechselnd in ein Blauholzbad und in eine Bichromatlösung gebracht. Für die Erzeugung eines tiefen, von Violettstich freien Schwarz ist in allen Fällen der Zusatz von Gelbholz oder ähnlichen gelben Farbstoffen notwendig. Unter dem Namen „Indigoersatz“ kommt gegenwärtig ein Gemisch von Blauholzextrakt und Chromacetat in den Handel, welches sowohl in der Wollfärberei als im Zeugdruck Verwendung findet.“ *(Nietzki.)*

Zu den Gelbhölzern gehört das eigentliche Gelbholz (alter Fustik von Morus tinctoria = Maclura tinctoria) von Cuba, Domingo u. s. w., ferner das ungarische Gelbholz (Fisetholz, junger Fustik von Rhus cotinus). Das eigentliche Gelbholz enthält als Farbstoff das Morin $C_{12}H_{10}O_6$ (neben Moringerbsäure oder Maclurin $C_{13}H_{10}O_6$); findet als Extrakt besonders in der Wollenfärberei Verwendung, namentlich als Untergrund für Schwarz und andere Farben; die Wolle wird meist mit Chrombeize versehen. Das Fisetholz enthält als Farbstoff das Fustin $C_{58}H_{46}O_{23}$, das in Zucker und Fisetin $C_{23}H_{16}O_9$ sich spalten lässt. Findet beschränkte Verwendung zum Gelbfärben von Wolle und Leder.

Wau ist das Kraut der Reseda Luteola; enthält Luteolin $C_{12}H_8O_5$. Kommt als Abkochung in der Seidenfärberei zur Verwendung und erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Gelb. Dient auch zur Erzeugung von Schüttgelb, einem gelben Thonerdelack (der auch aus Quercitron oder Gelbbeeren hergestellt wird).

Die wichtigsten Farbpflanzen sind die Indigoferaarten (Indig. tinctoria, I. Anil etc.), die als Farbstoff das bereits früher in theoretischer Hinsicht besprochene Indigblau enthalten. Vor Einführung des Indigos nach Europa besass unsere heimische Indigopflanze, der Waid, Isatis tinctoria, grosse Bedeutung; wird jetzt nur in Form der Waidkugeln (aus den Blättern) zum Ansetzen der Waidküpe in der Indigfärberei mitbenutzt. Die Indigogewinnung aus

Indigoferaarten ist etwas näher zu besprechen; vorher sei erwähnt, dass jährlich etwa 8300 t im Wert von 80 Mill. Mark Indigo aus Ostindien (und Zentralamerika, auch Nildelta) in den Handel gehen.

Die Pflanze enthält den Indigo wohl in Form von Glucosiden; dem Glucosid der Isatis tinctoria, dem Indican, giebt *Schunck* die Formel $C_{26}H_{31}NO_{17}$ und nimmt an, dass es sich in Indigblau und Indiglucin spalte:

$$2C_{26}H_{31}NO_{17} + 4H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 6C_6H_{10}O_6.$$

Zur Gewinnung des Indigblau werden in den Indigoterien die abgeschnittenen Pflanzenteile in Gährkufen in Wasser eingelegt und einer wohl durch Bacillen veranlassten Gährung überlassen. Die gegohrene gelblichgrüne Flüssigkeit wird abgezogen und in den sog. Schlagkufen durch ein Schlagwerk der oxydierenden Einwirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich der „Indigo" abscheidet. Es wird in den Gährkufen wohl Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, die Leukoverbindung des Indigblau gebildet, die als Salz (Ammoniaksalz?) in Lösung geht und durch Oxydation dann wieder in Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übergeführt wird. Der so erhaltene Indigo enthält wechselnde Mengen Indigblau (20—90 %), ausserdem Indigleim, Indigbraun, Indigrot etc. Letztere können durch successives Behandeln mit Essigsäure, Kalilauge und Alkohol entfernt werden; oder besser, man reduziert das Blau mittelst Traubenzucker und Natron zu in Alkali löslichem Weiss, das durch Schütteln mit Luft wieder oxydiert wird, so dass sich dann reines Blau, Indigotin, abscheidet. (Da die verschiedenen Handelsmarken verschiedenen Blaugehalt, also auch verschiedenen Wert besitzen, wird in denselben in ähnlicher Weise der Blaugehalt bestimmt; auch durch Probefärbungen wird der Wert ermittelt.)

Der Indigo kommt in Brocken von erdigem Bruch in den Handel, beim Reiben roten Strich gebend; der Blaugehalt beträgt 40—50 %, bei besseren Sorten des Handels 75 %.

„Das Indigblau verdankt seine Farbeigenschaften jedenfalls dem Chromophor $\begin{matrix} -CO\diagdown \\ -NH\diagup \end{matrix} C =$, welches mit dem Benzolrest einen geschlossenen Ring bildet. Da es jedoch keine salzbildende Gruppe enthält, ist es kein eigentlicher Farbstoff und besitzt schon wegen seiner Unlöslichkeit keine Verwandschaft zur Faser. Diese wird durch eingeführte Sulfogruppen vermittelt, und der Indigo erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffs. Die Hauptanwendung des Indigos basiert jedoch

auf seiner Ueberführbarkeit in das alkalilösliche Indigweiss. Die Küpenfärberei, wie man das auf diesen Prozess beruhende Färbeverfahren nennt, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, und es sind wohl schon die meisten in alkalischer Lösung wirksamen Reduktionsmittel zur Darstellung der Indigoküpe angewandt worden. Man benutzt in der Technik: Ferrosulfat, Zinnchlorür, Traubenzucker, arsenige Säure, Zinkstaub und Natriumhydrosulfit. Diese Ingredienzien werden unter Zusatz von Kalk- oder Sodalösung mit dem möglichst fein zerteilten Indigo in Wasser suspendiert, wobei natürlich Eisenvitriol und Zinnchlorür in die entsprechenden Metallhydroxyde umgewandelt werden. Das Indigblau verwandelt sich nach einiger Zeit in Indigweiss, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst wird. Die Indigküpe wird sowohl zum Färben der Baumwolle als auch der Wolle benutzt.

Die Wolle sowohl als die Baumwolle scheinen eine gewisse Verwandtschaft zum Indigweiss zu besitzen und dieses aus der Lösung auszuziehen. In allen Fällen wird durch Oxydation an der Luft das Indigweiss in Indigblau übergeführt. Für den Kattundruck ist der Indigo im Allgemeinen weniger verwendbar. Bis vor Kurzem hat man Kattune stets mit Indigküpe gefärbt und den Farbstoff durch Bedrucken mit Aetzmitteln (Enlevagen) von denjenigen Stellen entfernt, welche weiss bleiben sollten. Erst vor wenigen Jahren hat sich ein wirkliches Druckverfahren für Indigblau Eingang verschafft: Man druckt auf die mit einer Traubenzuckerlösung getränkten Kattune Indigo auf, welcher vorher mit konzentrierter Natronlauge angeschlemmt wurde. Bei dem darauf folgenden Dämpfen wird Indigweiss gebildet, welches in die Faser eindringt und durch Oxydation an der Luft schliesslich in festhaftendes Indigblau übergeht. Auf die Schwierigkeiten, welche der Verwendung des Indigblau beim Kattundruck entgegenstanden, hatte die künstliche Darstellung desselben hauptsächlich ihre Hoffnung gesetzt.“ (*Nietzki.*)

Behandelt man Indigo mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht die Indigblaudisulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, deren Salze in Wasser mit blauer Farbe löslich sind, aber durch Salze gefällt werden. Das Natronsalz derselben ist der sog. Indigcarmin, der in Teigform in den Handel kommt. Die Disulfosäure fixiert sich als Säurefarbstoff auf der tierischen Faser; der Carmin findet deshalb namentlich in der Wollfärberei Anwendung (Sächsischblaufärberei).

Aus den Blättern der Bignonia Chica wird in Brasilien die Chica gewonnen, die Chicarot $C_6H_8O_3$ enthält; dient den Indianern zum Bemalen des Körpers und wird zuweilen zum Rot- und Gelbfärben

von Baumwollgeweben benutzt. — Als Chrysin hat man den in den Knospen verschiedener Pappelarten (Populus monilifera, P. balsamifera) vorkommenden Farbstoff $C_{15}H_{10}O_4$ bezeichnet. — Henna ist das Pulver der Blätter von Lawsoniaarten, im Orient zum Rotfärben der Fingernägel, Haare, auch zum Färben von Leder benutzt. — Das in allen grünen Pflanzen enthaltene Chlorophyll findet nur zum Färben von Fetten, Salzen, Tinkturen etc. Verwendung.

Unter Safran versteht man die getrockneten Narben von Crocus sativus; wird in Spanien, Frankreich und Oesterreich gewonnen und enthält einen als Crocin (Polychroit) bezeichneten gelben Farbstoff; dient zum Färben von Suppen, Bäckereien etc. — Einen roten Farbstoff, das Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, enthält (neben einem gelben Farbstoffe) der Saflor, die Blüte von Carthamus tinctorius, aus Bengalen, Ungarn u. s. w. in den Handel kommend. Carthamin wird aus dem Saflor (nach Extraktion des gelben Farbstoffs mit Wasser) durch Sodalösung ausgezogen und mit Citronensäure auf Baumwolle niedergeschlagen, wieder mit Soda aufgenommen und durch Citronensäure gefällt; fixiert sich auf der Tierfaser und auf ungebeizter Baumwolle; erzeugt namentlich auf Seide ein sehr schönes Rosarot. Ein Saflorextrakt kommt in Teigform in den Handel; durch Eintrocknen desselben in Tassen erhält man das Tassenrot; giebt mit Talk gemischt rote Schminke. — Als Tournesol bezeichnet man den roten Farbstoff von Crozophora tinctoria; in den Saft getauchte und an ammoniakhaltiger Luft getrocknete Leinenlappen dienen in Holland zum Färben des Käses; auch die Bezetten (Schminkläppchen) enthalten denselben Farbstoff. (*Hanausek*, dem ich bei Anordnung dieses Abschnittes gefolgt bin, giebt an, in neuerer Zeit enthielten Tournesol und Bezetten nur noch Brasilin.) — Auch Malven (Blätter von Althaea rosea) enthalten einen Farbstoff, das Malvenrot, das zum Färben von Wein benutzt wird.

Von Früchten und Samen sind zunächst die Gelbbeeren zu erwähnen, und zwar deutsche G. von Rhamnus cathartica; persische G. von Rh. infectoria, Rh. oleoides; Avignonkörner von Rh. infectoria; ungarische G. von Rh. saxatilis. Enthalten ein Glucosid, das Xanthorhamnin oder Rhamnegin, das durch Säuren in Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$ und Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ zerfällt. Während das Xanthorhamnin kein Fäbevermögen besitzt, färbt das Rhamnetin Thonerde-, sowie Zinnoxydbeize schön gelb an. Das Rhamnetin ist als Kreuzbeerenextrakt einer der wichtigsten gelben Farbstoffe. Die Kreuzbeeren liefern auch Schüttgelb, einen

Thonerdelack (s. o.), ferner Saftgrün (Mischung mit Indigocarmin); lässt man den Saft gähren und dampft ihn mit Potasche und Alaun ein, so erhält man ein grünes Extrakt, das, in Tierblasen gefüllt und im Rauchfang getrocknet, als Blasengrün bezeichnet wird.

Einen angeblich mit Crocin identischen Farbstoff enthalten die chinesischen Gelbschoten von Gardenia grandiflora; das in den chinesischen Gelbbeeren von Sophora japonica enthaltene „Rutin“ ist dem Quercitrin sehr ähnlich. — Bixin $C_{28}H_{34}O_5$ ist der rote Farbstoff des Orlean (Roucou, Annatto), des Samens der Bixa orellana und B. Urucana (Südamerika, West- und Ostindien); ausserdem enthält der Orlean einen gelben Farbstoff, das Orellin. Orlean dient (leider) zum Färben von Käse, Butter etc.; findet auch in der Seiden- und Baumwollfärberei Verwendung zur Erzeugung von Orangegelb und zur Nuancierung.

Wichtig sind die Farbflechten. „Solche sind Roccella tinctoria, R. phycopsis, R. lusitanica. Aus diesen wird hauptsächlich Orseille dargestellt. Ferner Lecanora orcina, L. dealbata, Ochrolechia tartarea, Pertusaria communis, welche zu Lackmus und Persio verarbeitet werden. Die Lecanoraarten werden in den Pyrenäen gesammelt als Orseille de terre. Die Roccellaflechten sind die Kräuterorseille oder Orseille de mer.“ (*Hanausek.*) Sie enthalten die sogen. Flechtensäuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellsäure etc.), die durch Alkalien unter Bildung von Orsellinsäure (Orcincarbonsäure) und Orcin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, sowie Erythrit $C_4H_{10}O_4$ gespalten werden, von welchen Produkten das Orcin allein für die Bildung der bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Luft aus den Flechten erhältlichen Farbstoffe in Betracht kommt. Orcin geht hiebei in das Orceïn ($C_7H_7NO_3$?) über, den Farbstoff der Orseille; wird gleichzeitig Potasche zugefügt, so entsteht Lackmus, dessen Hauptfarbstoff als Azolitmin ($C_7H_7NO_4$?) bezeichnet wird. Orseille ist ein bläulicher oder rötlicher Teig von eigentümlichem Geruch: wird sie getrocknet, so erhält man Orseilleviolett, Persio oder Cudbear; ein besonders schönes Präparat ist der Pourpre français. Die Orseille findet fast ausschliesslich in der Wollfärberei zum Violettfärben Verwendung. Lackmus, der mit Gyps und Kreide gemengt, in Tafelform in den Handel kommt, dient hauptsächlich als Reagens.

Schliesslich wäre noch des Gummigutti, des eingetrockneten gelben Milchsaftes der Garcinia Morella als gelber Malerfarbe zu gedenken, sowie anzuführen, dass auch verschiedene Gerbstoffe (Catechu

und Kino, s. sp.) zur Erzeugung brauner und schwarzer Färbungen benutzt werden.

Litteratur: *Lunge,* Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. (*Bolley!*) *Schultz,* Chemie des Steinkohlenteers mit besonderer Berücksichtigung der künstl. org. Farbstoffe. — *Nietzki,* Chemie der organischen Farbstoffe, 1895. — *Julius,* Die künstlichen organischen Farbstoffe (nach Vorlesungen von *Noelting*). — *Benedikt,* Die künstl. Farbstoffe. — *Möhlau,* Organische Farbstoffe. — *Mühlhäuser,* Technik der Rosanilinfarbstoffe. — *Friedländer,* Fortschritte der Teerfarbenindustrie. — *Schultz u. Julius,* Tabellarische Uebersicht der künstl. org. Farbstoffe. — *Häussermann,* Die Industrie der Teerfarbstoffe.

FAERBEREI.

Einleitung. Wenn wir einen Körper färben, so kann dies geschehen zunächst durch Oberflächenfärbung oder durch Färbung in der Masse. Als Färben in der Masse wäre zu bezeichnen das Färben von Flüssigkeiten und von durchsichtigen Körpern (z. B. Glas) mit gelösten Farbstoffen und das Färben undurchsichtiger Körper (z. B. Papiermasse, Seife) durch inniges Mischen mit unlöslichen Farbstoffen. Hier ist bezüglich des Färbens von Flüssigkeiten wohl nicht viel zu sagen; dagegen ist das Färben von Glas in der Masse (pag. 384) das Färben von Papierzeug in der Masse (pag. 659) und das Färben von Seife in der Masse (pag. 637) besprochen. Bei der Oberflächenfärbung hätten wir zu unterscheiden zwischen dem Auftragen der Malerfarben, der mit einem passenden Bindemittel vermischten Farbstoffe, bei dem die Farbe nach dem Trocknen hinreichend fest auf der Oberfläche des angestrichenen Körpers haftet, dem Aufschmelzen der Glas- und Porzellanemailfarben, dem oberflächlichen Färben der Metalle durch Beizen etc.. Die Porzellanmalerei und -färbung ist besprochen pag. 346, die Glasfärbung durch Ueberfangen und die Glasmalerei pag. 384, 385; bezüglich der gewöhnlichen Maler- und Anstrichfarben Folgendes: Hier werden benutzt unlösliche Mineralfarben, ferner organische Lackfarben, meist Thonerdeverbindungen organischer Farbstoffe (wie mehrfach erwähnt). Diese werden in feinst zerkleinertem Zustande mit Leimwasser, Wasserglas, trocknenden Oelen, Oelfirniss innigst gemischt und in dünner Schicht aufgetragen. Durch Trocknen werden diese Leim-, Wasserglas-, Oelfarben mehr oder minder fest zusammengehalten. (Vgl. bezw. Wasserglas pag. 395, bezw. trocknender Oele pag. 616.)

Bei diesen Oberflächenfärbungen ist die Abgrenzung zwischen färbender Schicht und gefärbter Schicht meist leicht bemerkbar, da es sich um rein oberflächliche mechanische Auftragung oder um Aenderungen nur in der Oberfläche handelt. Eigentümlich ist aber das Färben der Textilstoffe; hier ist die Abgrenzung zwischen Farbstoff und gefärbter Faser selbst mikroskopisch nicht zu bemerken; hier spielen sich eigentümliche chemische oder physikalische Vorgänge ab und diese Faserfärbung ist das Gebiet der Färberei im engeren Sinne, die hier in ihren Grundzügen zu besprechen sein wird.

Historisches. Zunächst seien nach *Witt* (Chemische Technologie der Gespinnstfasern) einige historische Notizen betreffend die Spinnfasern, die Färberei und den Zeugdruck als Einleitung vorausgeschickt.

Die ältesten und wichtigsten Spinnfasern der Chinesen sind der allen alten Kulturvölkern schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannte Flachs und die Seide, die schon im 3. Jahrtausend vor Christus zu Geweben verarbeitet wurde. Die Seide wurde bereits entschält und in allen Farben gefärbt. Verwendet wurden Indigo, Kermes, Lo-kao und andere Farbstoffe; das Färbeverfahren scheint eine Art Klotzverfahren gewesen zu sein. Auch bei den Japanern stand die Seidenkultur, das Weben, Färben und Bedrucken seidener und baumwollener Gewebe schon in hoher Blüte, als unsere Bekanntschaft mit dem Inselreiche begann.

Die Gewebe der alten Aegypter bestanden aus Leinen; die Baumwolle tritt erst ums Jahr 500 in Oberägypten auf und dürfte aus Persien eingeführt sein, wo ihre Kultur seit der ältesten Zeit betrieben wurde. Schon die alten Assyrer und Babylonier bauten Baumwolle und es ist wahrscheinlich, dass sie die daraus hergestellten Gewebe zu färben und zu drucken verstanden. Die Seide scheint weder den Aegyptern noch den Israeliten bekannt gewesen zu sein. Die Indier kannten die sog. wilden Seiden, die echte Seide des Maulbeerspinners dürfte ihnen etwa im 2. Jahrhundert v. Chr. von China aus bekannt geworden sein. Auch die Perser scheinen die Seide von China erhalten zu haben; sonst hatten sie Wolle und Baumwolle. Perser und Inder färbten schon sehr früh baumwollene Gewebe, und seit den allerältesten Zeiten hat man in Indien, dem an natürlichen Farbmaterialien reichsten Lande der Welt, die Druckerei (wohl mit Druckmodeln) betrieben. Ueber ihre Farbstoffe wissen wir um so weniger, als selbst die jetzt in Indien angewendeten Farbmaterialien ganz ungenügend studiert sind. Dass

einige unserer wichtigsten Farben — Indigo, Purrée, Lackdye, Gummigutti, Catechu, Sappanholz — aus Indien stammen, ist zur Genüge bekannt. Aber auch einige unserer heutigen Druck- und Färbeverfahren — wie z. B. die Opermentküpe des Indigo — sind indischen Ursprungs. Die Wollenindustrie hat bei den Kulturvölkern Asiens stets eine untergeordnete Rolle gespielt, dagegen wurden die Haare gewisser Ziegenarten Nordindiens schon frühzeitig verwendet. So entstand in Indien die Industrie der Kaschmirshawls und ähnlicher Gewebe. Der Lein ist in Indien nie gebaut worden; seine Stelle nehmen Jute und einige andere Bastfaserpflanzen ein; daneben bildete Baumwolle hier, wie in allen Ländern Asiens, das gewöhnliche Bekleidungsmaterial.

Bei Griechen und Römern war die erste und älteste Faser der Flachs, zu dem bald die Schafwolle hinzutrat. Im fünften Jahrh. v. Chr. etwa lernten sie die Baumwolle (über Kleinasien und Babylonien) kennen; ferner kannten sie die Bombykia (wilde Seide?) aus Kos. Im 2. Jahrh. v. Chr. gesellte sich hiezu noch die chinesische Seide, die auf dem Landwege über Indoskythien und Baktrien nach Europa gelangte. Die Färberei scheint schon frühzeitig eine gewisse Vollkommenheit erreicht zu haben. Zur Zeit Alexanders des Grossen verstand man nicht nur Wolle mit Purpur und andern Farben zu färben, sondern man kannte auch die grössere Kunst, der sonst so spröden Leinenfaser waschechte schwarze, gelbe, dunkelblaue und (aus Blau und Gelb gemischte) grüne Färbungen zu erteilen; im alten Rom wurde die Färberei als Handwerk betrieben. Plinius erwähnt ausser Eichen- für schwarze und Nussrinde für braune Farben z. B. Färbeginster, Waid, Färberröte, Anchusa, Kermes und Purpurschnecke. Auch Beizen (Alaun, Vitriol etc.) wurden benutzt.

Die Einführung der Seidenzucht in Europa datiert von 552, in welchem Jahre zwei Mönche die Eier des Seidenspinners (aus Khotan?) nach Byzanz brachten. Von hier verbreitete sich die Seidenindustrie nach Syrien und Griechenland, dann nach Spanien, von hier nach Sicilien und Italien.

Frühzeitig schon unterhielten die Venetianer freundschaftliche Beziehungen mit Byzanz; daher die Einführung der Textilindustrien und der Färberei, sowie der hiezu erforderlichen Droguen nach Venedig, welches später, nach dem völligen Verfalle des griechischen Kaiserreichs eine neue Pflanzstätte der Textilgewerbe wurde, die sich von hier aus über den Westen von Europa verbreiteten. Im Jahre 1194 ist von Brasil- (Sappan-)Holz und Indigo die Rede; um 1300 entdeckte *Rucellai* die für Florenz so bedeutsame Orseillegewinnung aus Flechten.

Im Jahre 1548 gab *Rosetti* (pseudonym *Plictho*) ein Buch mit Färberezepten heraus, die er mit grossen Kosten überall gesammelt hatte. Er empfiehlt für (alaunierte) Wolle zur Erzeugung von Schwarz: Galläpfel oder Sumach mit Eisen; Rot: Kermesbeeren, auch Rotholz, und Alaun mit Weisswein (Weinstein!) zum Ansetzen des Bades; Grau, Braun, Schwarz: Eisenfeile, Essig, Alaun, Fustik, Granatfruchtrinde, Brasilienholz und Wau; auch Nussblätter mit Kalkwasser; Orange: Tränken mit einer Lösung von verrostetem Eisen in Essig und Trocknen; Blau (Violett): Orseille. Sehr bemerkenswert sind die in diesem Buche enthaltenen Anfänge der Indigküpen.

Diesseits der Alpen wurde seit den ältesten Zeiten Flachs gebaut und gefärbt. Nach Plinius verstanden die Gallier mit Kräutern zu färben; auch Waid war diesen Völkern bekannt. Später kamen ihnen die Beziehungen zu Italien zu gute; doch machten die einheimischen Färber lange gegen die Neuerungen Front. Im Jahr 1514 waren als Farbmaterialien (ausser dem immer verwendeten Alaun) bekannt Brasilienholz, Apfel- und Nussbaumrinde, Heidelbeeren, Attichbeeren (Sambucus ebulus), Grünspan, wilder Safran. Aehnlich wie in Deutschland standen die Dinge in Frankreich und Flandern.

Durch die Entdeckung Amerikas wurden die verschiedenen Farbhölzer bekannt; auch die Auffindung des neuen Seewegs nach Ostindien war von Einfluss. Uebrigens hatte auch in Europa die Produktion von Farbmaterialien (Waidbau, Krappbau) grosse Fortschritte gemacht und hatten die neu eingeführten Produkte (z. B. Indigo, Cochenille) stark zu kämpfen. Indigo wurde ursprünglich wohl nach indischer Art als Opermentküpe benutzt, bald aber wurde die wichtige Waidküpe eingeführt. Den Cochenillescharlach (Zinnlack) entdeckte *Drebbel* im ersten Drittel des 16. Jahrhunderts. Bezüglich der weiteren Entwicklung sei das von *Colbert*, dem Minister *Ludwig XIV*, erlassene Gesetz erwähnt, der den (schon länger in Westeuropa bestehenden) Färberklassen, den neben den Seidenfärbern unterschiedenen Schön- und Schlechtfärbern nicht nur die zu färbenden Stoffe, sondern auch die Färbmaterialien vorschreibt. Den Schönfärbern wurden zugewiesen: Waid, Sumach, Galläpfel, Krapp, Wau, Cochenille, Curcuma, Indigo; den Schlechtfärbern: Sappanholz, Brasilienholz, Campecheholz, Gelbholz, Fisetholz, Lackmus, Orlean, Orseille, wilder Safran. (Die Grüne aus Kupfersalzen sind verschwunden und durch mit gelben Farbstoffen übersetztes Küpenblau ersetzt.)

Wenngleich vom 18. Jahrhundert an die Gelehrten sich bestreben, eine Erkenntnis der Färberei auf wissenschaftlicher Grundlage zu

gewinnen, auch *Macquer* die Bedeutung der Beizen für die Färberei erkannte und deutlich zwischen substantiven und adjektiven Farbstoffen unterschied, blieb die Färberei im Grossen und Ganzen auf dem bisherigen Standpunkte stehen und hat im 18. Jahrhundert nur wenige Errungenschaften: Chlorbleiche (vgl. pag. 514), Türkischrotfärberei (aus Griechenland eingeführt, daran anschliessend Entwicklung der Krappkultur), Berlinerblau (vgl. pag. 598) zu verzeichnen.

Während so die Färberei nur langsam fortschritt, war ein neuer Zweig der Färberei auf den Schauplatz der Industrie getreten, die Zeugdruckerei. Diese war bei den alten Aegyptern, bei den Incas, wohl auch bei den Chinesen schon versucht worden, die eigentliche Heimat derselben scheint Indien zu sein. Auch die Perser scheinen schon seit Jahrhunderten gedruckt zu haben. Durch die Entdeckung des Seewegs nach Indien kamen diese Methoden nach Europa (nach Frankreich, dann nach dem Edikt von Nantes nach der Schweiz, England und Deutschland, wo 1698 in Augsburg die erste deutsche Druckerei gegründet wurde). Eine Entfaltung dieser jungen Industrie war aber erst ermöglicht durch den in jener Zeit beginnenden massenhaften Import indischer Baumwolltücher. Es folgte in der Mitte des 18. Jahrhunderts die Entdeckung der Vitriolküpe für Indigo, 1740 die Entdeckung der Sächsischblaufärberei (vgl. pag. 1092). In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts fanden gedruckte Gewebe immer weitere Verbreitung und es entstanden fast in allen Ländern (zu Mülhausen i. E., Augsburg etc.) Kattundruckereien.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Einführung mechanischer Druckverfahren. Die erste für diesen Druck adoptierte Methode war der Kupferplattendruck, welcher etwa um das Jahr 1770 sich in den Druckereien heimisch machte. Ihr folgte um 1800 die Maschine von *Reigner* („Hexe"), eine Maschine, welche nur die Handarbeit beim Drucken mit Reliefmodeln ersetzt. Um das gleiche Jahr wurde in Frankreich die „Plombine" erfunden, eine Maschine, die mit erhaben gravierten hölzernen Walzen arbeitet. Wichtiger als diese beiden ist die äusserst sinnreich konstruierte, für den mehrfarbigen Druck mit Reliefmodeln eingerichtete Maschine von *Perrot* in Rouen, welche 1834 erfunden und nach ihrem Erfinder „Perrotine" genannt wurde. Das System des Kupferdrucks wurde ebenfalls auf Walzen übertragen und zwar geschah dies 1785 durch *Bell* in England. So entstand die Walzendruckmaschine, welche sich stetig vervollkommnet und jetzt längst alle anderen Einrichtungen für den Zeugdruck verdrängt hat.

Neben den alten organischen Farbstoffen bürgerten sich allmählich

auch Metallfarben ein: 1750 Eisenchamois, 1815 Manganbister, 1819 Chromgelb (von *Dulong* 1812 entdeckt), 1815 durch *Kurrer* das Catechubraun. 1805 folgte in England die Erfindung des Aetzdruckes auf türkischroten Geweben. 1819 wurde das Dämpfen gedruckter Artikel zur Befestigung der Farbe, zunächst auf Wolle und Seide, angewandt. 1822 wandten *Kurrer* in Augsburg und *Thompson* in Manchester die neue Erfindung auch für Baumwolle an und Anfangs der dreissiger Jahre finden wir die Dampffarben als Gemeingut aller Druckereien. Im Jahre 1830 begann *Oberkampf* in Jouy bei Paris Pigmentfarben mittelst Albumin auf den Geweben zu befestigen.

Dass durch die Einführung der künstlichen Farben — deren Geschichte bei den künstlichen Farbstoffen bereits besprochen ist — eine gänzliche Umwälzung in Färberei und Druckerei hervorgerufen wurde, ist selbstverständlich; „Färberei, Bleicherei, Zeugdruck veränderten sich vollkommen und Vieles wurde vereinfacht, billiger und doch besser hergestellt, mit Ersparnis von Kosten, Zeit und Mühe geleistet. Anderes blieb, wurde aber im Lichte der neueren Forschung aus dem rein Empirischen ins Ziel-, Zweck- und Mittelbewusste übersetzt. Ich erinnere nur an den neuen Türkischrotprozess, welcher, im Wesentlichen dem alten gleich, in ebenso vielen Tagen ausgeführt werden kann, als der alte Prozess Wochen gebrauchte.

Aber der Färber ging weiter, er begann zu forschen; von der organischen Chemie beschenkt, forderte er nun auch seinen Tribut von der Mineralchemie. Die selteneren Metalle, einst nur dem Gelehrten bekannt, gelangten in die Werkstätte des Koloristen.

Ein Drucker — *John Lightfoot* — war es, welcher uns 1863 durch die Erfindung des Anilinschwarz die eigentümliche Wirkung der Metallsalze kennen lehrte und ein Verfahren schuf, welches der heutige Drucker nicht mehr entbehren könnte. Ein anderer Drucker (*Thos. Brooke*, nach andern Angaben aber *J. Dale*) lehrte uns durch das Studium des Verhaltens der Antimontanninverbindungen ein Verfahren zur Befestigung der Anilinfarbstoffe kennen, ohne welches die Verwendung derselben in der Baumwollfärberei undenkbar wäre. Das Chrom, welches bis dahin nur in Form seiner höchsten Oxydationsstufe als Oxydationsmittel gedient hatte, begann in den Händen der elsässer Koloristen auch in Form seines Sesquioxydes als Beize die wichtigste Rolle zu spielen. Ja sogar Metalle wie Vanadium und Cer fanden praktische Verwendung, dank den Bemühungen wissenschaftlich gebildeter Koloristen.

Die in den Färbereien und Druckereien üblichen Maschinen wur-

den ohne wesentliche Veränderung der ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien dennoch durchaus verändert und der raschen, billigen und exakten Massenproduktion angepasst, welche das Losungswort der neuen Zeit geworden ist.

Ein Ringen und Streben nach neuen Effekten bemächtigte sich der ganzen Textilindustrie. Bald reichte selbst der neuerworbene Reichtum nicht aus und man musste, um das gesuchte Neue zu finden, auf den Urgrund der ganzen Textilindustrie zurückgehen, auf die Faser selbst, und so sehen wir denn in der allerneuesten Zeit gerade so wie in den Anfängen unserer Kultur den Menschen nach Fasern suchen. Heute ist es aber nicht die Not, die ihn dazu treibt, sondern der Luxus. Alle Länder der Erde liefern, was ihnen die Natur an Fasermaterialien geschenkt hat. Die alten Kulturfasern — Seide, Wolle, Baumwolle und Leinen — reichen nicht mehr aus, sie müssen ergänzt, ersetzt, vermischt werden mit den verschiedenartigsten neuen Faserstoffen, welche sich in der That für manche Zwecke weit besser eignen als die alten. Ein rastloses Vorwärtsstreben, ein ewiger Wettbewerb zwischen Nationen und Individuen ist, wie in allen menschlichen Thätigkeiten, so auch in den Textilgewerben, die Signatur unserer Zeit.“ (*Witt.*)

Gespinnstfasern; Vorbereiten und Bleichen derselben. Ehe wir zur Besprechung der eigentlichen, beim Färben sich abspielenden Vorgänge, zur Theorie des Färbens übergehen können, einige Worte über die Natur der in der Färberei zu verarbeitenden Faserstoffe und ihre Vorbereitung und Bleichung. Wir haben hier zwei scharf getrennte Gruppen zu behandeln, einerseits die tierischen, andrerseits die pflanzlichen Faserstoffe, deren letztere wesentlich aus der gegen Farbstoffe indifferenten Cellulose bestehen, während die ersteren den Eiweissstoffen und den Amidosäuren nahestehende Stoffe vorstellen.

Die wichtigsten Repräsentanten sind einerseits Seide und Wolle, andrerseits Baumwolle und Leinen.

a. **Tierische Fasern.** Hier haben wir die Seide und die Wolle ausführlicher zu besprechen. Die „echte“ Seide ist das Gespinnst der Seidenraupe (der Raupe des Maulbeerspinners Bombyx mori); ihr reihen sich an die neuerdings wieder mehr in Aufnahme kommenden „wilden Seiden“: Tussah- oder Tussurseide von Bombyx mylitta, Indien; Yamamayseide vom Eichenseidenspinner, B. Yamamay, Japan; Ailanthusseide vom Ailanthusspinner, B. Cynthia, Indien, Japan und China, und Senegalseide

von B. Faidherbi, Senegal und Algier. (Bezüglich der künstlichen Seide vgl. pag. 887). Wolle kurzweg ist die Schafwolle; weiter anzuführen wären etwa die Kameelwolle, Alpacca von den südamerikanischen Kameelziegen, Mohair von der Angoraziege, Kaschmir von der Kaschmirziege.

Die Seide ist das Gespinnst der auf dem Maulbeerbaume lebenden Seidenraupe, die sich vor der Verpuppung in einen Cocon einspinnt. Die Raupe stammt aus China, wird jetzt dort, dann in Japan, Indien und den Mittelmeerländern gezüchtet, wo der Maulbeerbaum gedeiht. Die Raupe hat zwei an den Seiten des Körpers liegende Schläuche, in denen die Seidensubstanz als helle, klare Flüssigkeit abgesondert wird. Durch einen feinen Kanal gelangt diese Flüssigkeit in die Spinnwarze des Mundes, aus welcher sie ausfliesst, nachdem ihr durch eine Drüse eine angeblich wachsartige Substanz beigemischt wurde. An der Luft erstarrt sie zu einem Doppelfaden, mit dem der Cocon hergestellt wird. Die Cocons sind weiss oder gelb, ei- oder walzenförmig. Um die Seide gewinnen zu können, wird die im Innern des Cocons befindliche Puppe getötet, der Cocon aufgeweicht und der Faden abgehaspelt. Man erhält so die Rohseide; die Abfälle liefern die Floret- und Chappeseide.

Der Seidenfaden besteht im Wesentlichen aus zwei Substanzen, und zwar (zu circa 66 %) aus der eigentlichen Seidensubstanz, dem Fibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$ (?) und aus einem Ueberzuge, dem in Wasser und warmer Seifenlösung zu einer leimartigen Flüssigkeit sich lösenden Sericin (Seidenleim, Bast $C_{15}H_{25}N_5O_8$?). Beim Entschälen (s. u.) wird dieser Ueberzug entfernt. — Fibroïn und Sericin sind in Alkalien, auch Alkalicarbonaten und Kupferoxydammoniak löslich; gegen verdünnte Säuren sind sie beständiger.

Der rohe Coconfaden besteht aus zwei Einzelfäden, meist mehr oder weniger flach gedrückt und mit der Schmalseite verbunden. Beim Entschälen findet Trennung der Einzelfäden statt; der einfache, von der Basthülle befreite Faden erscheint unter dem Mikroskop ganz homogen, durchsichtig und strukturlos und entweder gar nicht oder nur wenig flach gedrückt. Nur selten sind Andeutungen einer feinen Längsstreifung vorhanden. Da die Seide sehr hygroskopisch ist, wird sie vor dem Verkauf durch Wasserbestimmung „konditioniert“.

Durch das Weben der Rohseide entsteht ein harter und steifer Stoff. Soll die Seide (für Gaze, Beuteltuch etc.) direkt verwoben werden, so wird sie nur durch kurzes Behandeln mit Wasser oder schwacher Seifenlösung aufgelockert und dann mit schwefliger Säure gebleicht;

soll jedoch ein weiches und zartes Gewebe erzielt oder soll die Seide gefärbt werden, so wird sie durch Behandeln mit kochender Seifenlösung, die das Fibroin nur schwieriger angreift, entschält, d. h. es wird der Seidenleim entfernt. Je nachdem dieser mehr oder weniger entfernt ist, unterscheidet man bei entschälter Seide: Cuits (vollständig entschält mit 25—30 % Verlust), Souples (mit 8—12 % Verlust) und Crûs (bei denen nur stark gewaschen wurde, mit höchstens 3—4 % Verlust).

Das Entschälen der Cuits zerfällt in zwei Hauptoperationen, das Degummieren und das Abkochen, die sich nur durch die Art und Weise des Eintauchens der Seide in die Seifenlösung und die Länge der Zeit unterscheiden. (Die beim Degummieren gebrauchten mit Seidenleim beladenen Seifenbäder finden als Bastseife beim Buntfärben der Seide Verwendung.) Nach dem Kochen wird die Seide gewaschen und gestreckt; soll sie für helle Farben Verwendung finden, so kommt sie noch feucht in eine Kammer, wo sie der Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure ausgesetzt und so gebleicht wird. Nach dem Schwefeln wird sie zur Entfernung der schwefligen Säure gespült oder auch mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt. — Bei Herstellung der Souples wird mit Seifenlösung „entfettet", mit Salpetersalzsäure „gebleicht", dann geschwefelt, wie oben, und schliesslich, da die Seide nun rauh und hart sich anfühlt, auch spröde ist, „soupliert", d. h. mit verdünnter Weinsteinlösung gekocht, wodurch sie aufquillt, weicher und zum Färben geeigneter wird. — Die Herstellung der Crûs besteht nur in Benetzen mit heissem Wasser, Behandeln mit Königswasser und schwefliger Säure und Waschen.

Die Schafwolle ist in rohem Zustande wegen ihrer vielen Verunreinigungen zum Weben untauglich und muss deshalb zunächst, wie früher (pag. 475, 618) besprochen, gewaschen werden. Sie wird dabei — einerlei ob sie schon eine Rückenwäsche durchgemacht hat oder nicht — sortiert in kurze („kurzstapelige") Wolle für die Streichgarnspinnerei und lange („langstapelige") für die Kammgarnspinnerei, dann gewaschen und getrocknet.

Die Wollfasern erscheinen unter dem Mikroskop als Cylinder von sehr verschiedenem Durchmesser, 0,04—0,015 mm bei 40—200 mm Länge („Stapel"), bei denen die tannenzapfen- oder schuppenartige Bildung der Epithelschicht stark entwickelt ist. Diese Schuppen spielen bei der Verarbeitung eine wichtige Rolle, indem sie bei der Verfilzung der Gewebe mitwirken. Sehr wichtig ist ferner die Kräuselung; bei

ordinären Wollen ist das einzelne Wollhaar ganz gerade; je feiner die Wollen sind, desto entwickelter tritt diese Kräuselung auf. Die Wolle besteht hauptsächlich aus Keratin, einer stickstoff- und schwefelhaltigen Substanz, die schon durch verdünnte Alkalien beim Erwärmen gelöst und zersetzt wird. Kohlensaure Alkalien, Seifenlösung, Ammoniak, wirken erst über 60° merklich ein. Chlor und unterchlorige Säure färben gelb; Kupferoxydammoniak löst nicht. In kalter conc. Schwefelsäure bleibt die Wolle unverändert, beim Kochen zersetzt sie sich; ähnlich verhält sie sich gegen Salzsäure; Salpetersäure färbt gelb und löst langsam. Wasser (auch kochendes Alkali) erzeugt als erstes Umsetzungsprodukt die sog. Lanuginsäure, eine Amidosäure, von der später noch die Rede sein wird.

Nach dem Spinnen und Weben wird die Wolle gebleicht, um die zum Einfetten vor der Verarbeitung verwendeten Oele, die wieder hinzugekommenen Verunreinigungen und den der Faser eigentümlichen Farbstoff zu entfernen. Es wird zunächst mit alkalischen Mitteln (Ammoncarbonat, gefaultem Harn, Seife etc.) behandelt und dann in der Kammer mit gasförmiger schwefliger Säure gebleicht; auch Lösungen von schwefliger Säure oder von Natriumbisulfit werden verwendet. Nach dem Schwefeln wird die schweflige Säure durch Waschen, auch mit Wasserstoffsuperoxyd entfernt. (Auch hat man Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd zum Bleichen empfohlen.) Nach dem Bleichen wird oft die noch etwas gelbliche Waare mit Ultramarin oder Indigo gebläut zur Erzielung eines reinen Weiss. Das fertige Gewebe wird dann oft noch gewalkt, d. h. mit Seifen- oder Ammoniaklösung mechanisch bearbeitet zur Reinigung und Verfilzung.

Als Shoddywolle oder Kunstwolle bezeichnet man die durch Verarbeitung gebrauchter Gewebe wieder gewonnene Wolle. Da häufig Pflanzenfaser mit verwebt ist, wird diese durch „Carbonisieren" entfernt. Man behandelt mit verdünnten Säuren oder Chlormagnesiumlauge u. s. w. und erhitzt bei Luftzutritt: Pflanzenfasern werden zerstört und können mechanisch entfernt werden.

b. **Pflanzliche Fasern.** Von pflanzlichen Fasern ist an erster Stelle die Baumwolle zu besprechen, das Samenhaar der Frucht der Baumwollstaude (Gossypium herbaceum, arboreum, barbadense etc.), die in heissen Gegenden von Nord- und Südamerika, Ost- und Westindien und Afrika, auch Europa angepflanzt wird. Zu ihrer Gewinnung werden die Samenkerne mit der Wolle aus der Kapselfrucht genommen, an der Luft getrocknet und die Wolle von den Kernen getrennt („egrainiert"). Die Kerne liefern das Baumwollsamenöl (pag. 615).

Die Baumwollfasern besitzen bei verschiedener Stärke (bis 0,04 mm) 1,5—6 cm Länge; sie bestehen aus einzelnen Zellen, nicht aus Zellaggregaten. Beim Trocknen schrumpft die Faser, plattet sich ab und dreht sich, erscheint dann als ein unregelmässig gewundenes Band mit wulstigen Rändern. Man unterscheidet die Wand und das Lumen, den lufterfüllten Hohlraum der Zelle. Die Faser besteht aus Cellulose und ist nur von einer dünnen Cuticularschicht umgeben; sie enthält geringe Mengen von Fett, Harz, Stickstoffsubstanz, Asche und wenig Farbstoff. Sie verhält sich chemisch im Wesentlichen wie Cellulose. Sie ist (mit Ausnahme der Cuticula) in Kupferoxydammoniak löslich. Gegen verdünnte Alkalien ist sie beständig; in conc. Alkalilösung quillt sie auf; die Gespinnste werden dadurch dichter und fester und zeigen die Eigentümlichkeit, dass beim Färben die Nuancen weit dunkler als sonst ausfallen. (Man macht hievon beim sog Mercerisieren der Baumwolle Gebrauch.) Ueber das Verhalten zu conc. Salpetersäure ist pag. 886, das Verhalten zu conc. Schwefelsäure pag. 660 zu vergleichen. Verdünnte Säuren greifen in der Kälte Baumwolle kaum an; doch wird sie beim Trocknen mürb und brüchig. Chlorkalk wirkt bei längerer Einwirkungsdauer zersetzend; es entsteht zunächst „Oxycellulose", welche Farbstoffe basischen Charakters direkt fixiert, auch Metallbeizen zersetzt und deren Oxyde zurückhält.

Vor dem Färben wird die Baumwolle und zwar meist in verarbeitetem Zustande, also in Form der Gewebe gebleicht. Dies erfolgte früher durch die sog. Rasenbleiche; es wurden die auf dem Rasen ausgebreiteten Zeuge mit Wasser besprengt und der Einwirkung der Sonne und der Luft überlassen. Es war dabei das entstandene Ozon (Wasserstoffsuperoxyd?) das bleichende Agens. An Stelle dieser Rasenbleiche ist seit Ende des vorigen Jahrhunderts (vgl. pag. 514) die chemische Bleiche mit Chlorkalk getreten, die bei Wolle und Seide — wie wir gesehen haben — nicht angewendet werden kann. Es gestaltet sich jetzt die Baumwollbleiche folgendermassen: Von der Oberfläche des Zeuges werden zunächst durch Sengen (Ziehen über glühende Metallcylinder oder über eine Reihe von Gasflammen) die Fäserchen entfernt. Dann folgt das Anfeuchten, Entschlichten (Entfernung der stärkemehlhaltigen Weberschlichte) und das erste Waschen, hierauf das Bäuchen in Kalkwasser, weiter Behandeln mit Säuren und Waschen, Bäuchen mit Natronlauge und Waschen. Nun kommt das Behandeln mit Bleichflüssigkeit, d. h. mit einer Chlorkalklösung. Ist der Chlorkalk zum

grössten Teile reduziert, so wird gesäuert, d. h. durch verdünnte Salzsäure gezogen, wieder gewaschen, mit kohlens. Natron oder Aetznatron gebäucht, wieder mit Säuren behandelt, gewaschen, entwässert und getrocknet. Vor dem vollständigen Trocknen werden die Gewebe appretiert (s. sp.), eventuell geschoren und schliesslich zum Ebnen und Glätten kalandert, d. h. zwischen Walzen durchgezogen. Dies die Behandlung in den Druckereien; soll im Ganzen gefärbt werden, so beschränkt man sich für helle Farben in der Regel auf Waschen und Bäuchen; für dunkle Farben bleicht man überhaupt nicht.

Leinen ist die Bastfaser des Flachses, Linum usitatissimum, vorzugsweise in den Ostseegegenden, Irland und Belgien angepflanzt. Die Stengel der Leinpflanze bestehen aus einer dünnen Oberhaut, aus dem Baste (der Flachsfaser) und dem von diesem umschlossenen holzigen Teile. Um die Faser zu gewinnen, wird die Pflanze geschnitten, durch Riffeln von den Samenkörnern befreit, im Wasser einem Fäulnisprozess überlassen (gerottet", „Wasserröste") oder einfach der Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit überlassen (Thauröste"), dann durch „Klopfen", „Brechen", „Schwingen" und „Hecheln" von den verholzten Teilen getrennt.

Die Flachsfasern sind etwa 0,2—1,4 m lang; der gut gehechelte Flachs besteht fast nur aus Bastzellen; diese erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige Röhren, deren innere Höhlung im Verhältnis zum äusseren Durchmesser sehr klein und meist nur als dunkle Linie sichtbar ist. Die einzelnen Zellen besitzen eine Länge von 2—4 cm; die Enden, wenn erhalten, sind konisch zugespitzt oder stumpf. Als Zeichen der Güte wird starker Glanz angesehen. Leinen verhält sich gegen chemische Agentien, wie die Baumwolle. Gebleicht wird der Flachs erst nach dem Verspinnen oder Verweben; es kommen dieselben Mittel zur Anwendung, wie bei der Baumwollbleiche. Durch das Behandeln mit Alkalien müssen dabei Fette, Farbstoffe und besonders die Pectinsäure sorgfältig vor dem Behandeln mit Chlorkalk entfernt werden.

Von sonstigen Pflanzenfasern wäre zunächst der Hanf von Cannabis sativa zu erwähnen, der Flachsfaser ähnlich und ebenso zu behandeln; dann die Jute (von Corchorusarten Indiens), aus „Bastose", einer Verbindung von Cellulose mit gerbsäureartigen Stoffen bestehend, ferner Nesselfaser (von Urticaarten), das Chinagras (von Böhmeriarten) u. s. w.

Theorie des Färbens. Versuchen wir die hier besprochenen

Faserstoffe zu färben, so entdecken wir, dass ihre Verwandtschaft zu den Farbstoffen eine sehr ungleiche ist. Wir finden, dass die tierischen Fasern die meisten Farbstoffe leicht fixieren, die pflanzlichen dagegen meist nur mit Hilfe von Beizen gefärbt werden können. Auch die Farbstoffe selbst verhalten sich verschieden und man unterscheidet mit *Bancroft* (1794) substantive, direkt ausfärbbare, und adjektive, nur mittelst Beizen färbbare Farbstoffe. Man hat die substantiven auch nach *Hummel* als monogenetische, nur eine Färbung liefernde, die adjektiven dagegen als polygenetische, je nach der Art der Beize verschiedene Färbungen liefernde Farbstoffe bezeichnet. Ueber das Färben selbst, d. h. über die Art der Vereinigung der Farbstoffe mit der Faser hat man verschiedene Theorien aufgestellt; die neueste und umfassendste, den Thatsachen am meisten entsprechende rührt von *Witt* her, dem wir nun im Weiteren folgen wollen.

Wenn wir einen Faserstoff färben, d. h. dem Auge gefärbt erscheinen lassen wollen, so können wir dies in dreierlei Weise, dass wir 1. auf oder in der Faser unlösliche „Pigmente" ablagern, 2. die Faser mit dünnen Schichten farbiger Substanz überziehen, 3. die von Haus aus farblose Faser in eine wirklich farbige Faser verwandeln. Wir können auch die zweite und dritte Methode verbinden, die Faser bis auf eine gewisse Tiefe zur farbigen Faser machen, so dass der weisse Kern durch die farbige Rinde durchschimmert. „Dass die dritte Methode die gründlichste ist, deren Resultat allen späteren mechanischen Veränderungen Trotz bietet, liegt auf der Hand. Der Färber wird sich daher stets bemühen müssen, durch Anwendung dieser dritten Methode zum Ziele zu gelangen. Wo er das nicht kann, wird er wenigstens die dritte Methode mit der zweiten verbinden und so ein Produkt erzielen, welches allen mässigen Angriffen Widerstand leistet". Die zweite Methode, allein verwendet, liefert Färbungen, die nicht „reibecht" sind, d. h. bei denen durch mechanische Angriffe die weisse Faser blosgelegt wird. Ebenso verhalten sich nach der ersten Methode gefärbte Gewebe, bei denen die Pigmentkörner auf der Faser sitzen.

„Alle Färbungen der ersten und zweiten Kategorie, bei denen farbige Fremdkörper korn- oder schichtenweise auf oder in der Faser abgelagert sind, müssen wir als mechanische bezeichnen. Sobald aber eine Färbung vorliegt, bei der die Masse der Faser selbst farbig gemacht worden ist, so dass selbst unser bewaffnetes Auge ein Nebeneinanderliegen von farbiger und farbloser Substanz nicht zu erkennen

vermag, sei es nun, dass dieser Zustand durch die ganze Masse der Faser hindurch, oder nur auf eine gewisse Tiefe derselben zu Stande gebracht wurde, so liegt eine chemische Erscheinung der Färbung zu Grunde".

Wollen wir die Aussenseite der Faser mit unlöslichen „Pigmenten" färben — wie oft im Zeugdruck — so kleben wir diese auf die Faser auf; wollen wir mit Hilfe eines löslichen „Farbstoffs" Baumwolle z. B. mit einer farbigen Schicht überziehen, so „animalisieren" wir dieselbe mit Albumin, das den Farbstoff festhält. Etwas komplizierter gestaltet sich die Sache, wenn wir „Pigmente" im Innern der Fasern ablagern wollen. Wir können hier das Pigment im Innern der Faser sich bilden lassen, indem wir zum Beispiel die Faser erst von einer Bleilösung, dann von einer Natriumchromatlösung osmotisch durchdringen lassen, wodurch im Innern unlösliches Chromgelb entsteht, oder wir können Lösungen farbstoffbildender Stoffe in der Faser zersetzen, wie dies bezw. des Anilinschwarz pag. 1076 besprochen wurde.

„Den bisher geschilderten Verfahren ist allen das gemeinsam, dass der Farbkörper entweder aussen auf oder innerhalb der Faser mechanisch abgelagert ist. Eine chemische Umgestaltung der Faser zu einem gefärbten Körper durch chemische Vereinigung ihrer Substanz mit einem Farbstoff hat dabei in keiner Weise stattgefunden. Ganz anders ist es mit denjenigen Verfahren, welche wir oben unter der allgemeinen Bezeichnung der „dritten Methode" zusammengefasst haben. Hier wird die Faser selbst aus einem ungefärbten in einen gefärbten Körper verwandelt".

Bezüglich der Erklärung dieser Vorgänge sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Man unterschied zunächst zwischen adjektiven und substantiven Färbungen, d. h. Färbungen mit und ohne Beize. Diese, selbst auf die Farbstoffe übertragene Scheidung ist nicht streng durchzuführen, da die Notwendigkeit der Anwendung einer Beize jeweils von der Natur der Faser und nicht des Farbstoffs bedingt wird und die meisten Farbstoffe für gewisse Fasern sich subjektiv, für andere adjektiv verhalten.

Betrachten wir zunächst die substantive Färbung, also die Färbung ohne Beize, so finden wir, dass diese in zweifacher Weise, als mechanischer und als chemischer Vorgang aufgefasst wurde.

„Die Anhänger der sogenannten mechanischen Theorie des Färbeprozesses nehmen an, dass die Molekule des Farbstoffes das Färbebad allmählich verlassen und sich zwischen die Molekule der Faser einlagern, ohne dass eine chemische Bindung zwischen Beiden einträte.

Welche Kräfte die Farbstoffmolekule zu diesem auffallenden Platzwechsel veranlassen sollen, ist nie erörtert worden, es dürfte auch schwer sein, irgend welche Analogie für einen solchen Vorgang in andern Gebieten der Naturerkenntnis aufzufinden. Der schwerwiegendste Einwurf aber gegen diese mechanische Färbetheorie ist der, dass eben nicht alle, sondern nur gewisse Farbstoffe zu solch substantivem Färben befähigt sind, und dass auch diese sich verschiedenen Fasern gegenüber verschieden verhalten. Dieser Einwurf, der sich Jedem sofort aufdrängen muss, ist die Veranlassung, dass die mechanische Färbetheorie mehr und mehr den Boden verliert, und dass ihre Anhänger in das Lager der Verfechter chemischer Bindung zwischen Faser und Farbstoff hinüberwandern.

Die chemische Theorie des Färbeprozesses trägt offenbar den thatsächlichen Verhältnissen besser Rechnung als die mechanische. Sie nimmt an, dass in allen Fällen substantiver Färbung der Vorgang thatsächlich auf dem Walten chemischer Kräfte beruhe, dass der Farbstoff dem Färbebade entzogen werde, weil er mit der Faser eine chemische Verbindung einzugehen im Stande sei. Dies ist auch in einzelnen Fällen zweifellos richtig; aber diese Fälle sind doch die Minderheit im Vergleich zu den höchst zahlreichen Färbeprozessen, welche sich auch auf diese Weise nicht befriedigend erklären lassen. Vor Allem wird man sich des Gesetzes der multiplen Proportionen erinnern und man wird sich fragen, ob irgend welche molekulare Verhältnisse zwischen den Mengen der Faser und des von ihr aufgenommenen Farbstoffes stattfinden. Die Untersuchungen von *E. Knecht*, dem wir die wertvollsten Beiträge zur Entwickelung der chemischen Theorie des Färbeprozesses verdanken, haben gezeigt, dass dies in einzelnen Fällen in der That nachweisbar ist. Es sind dies aber gerade diejenigen Fälle, bei denen auch aus andern Anzeichen auf eine chemische Bindung zwischen Faser und Farbstoff geschlossen werden muss, wie z. B. die Färbung von Wolle durch Farbstoffe aus der Klasse der Nitrophenole. In den allermeisten und wichtigsten Fällen ist aber ein molekulares Verhältnis zwischen Faser und Farbstoff nicht nachweisbar. Dieser Uebelstand wird bis zu einem gewissen Grade beseitigt durch die ebenfalls von *Knecht* aufgestellte und zum Teil durch Versuche gestützte geistvolle Hypothese, viele der substantiven Färbungen auf Wolle seien eigentlich adjektive Färbungen, bei denen als Beize die beim Kochen der Wolle mit Wasser allmählich sich bildende Lanuginsäure zur Verwendung komme. Auch dieses würde höchstens das Zustandekommen gewisser Wollfärbungen erklären, während

die substantiven Färbungen der Seide und Baumwolle, welche beide selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht zersetzt oder verändert werden, nach wie vor unerklärt bleiben; und doch färben sich gerade diese Fasern, namentlich die erstere, sehr leicht und zum Teil schon aus kaltem Bade“.

Gegen die chemische Theorie der Färbung bietet das Verhalten vieler gefärbter Fasern entschiedene Einwände. Mit Fuchsin gefärbte Seide z. B. ist gegen ziemlich konzentrierte Seifenlösung beständig, giebt aber an absoluten Alkohol ihren Farbstoff vollständig ab; durch Zusatz von Wasser können wir das Fuchsin aus dem Alkohol wieder in die Seide zurückkehren lassen. Manche Farbstoffe lassen sich durch Fasern nicht völlig dem Färbebade entziehen, und es gelingt selbst durch wiederholten Faserzusatz nicht, den allerletzten Rest des Farbstoffes wegzunehmen.

„Solche und andere wohlbekannte, beim Färben auftretende Eigentümlichkeiten waren es, welche den Verfasser veranlassten, sich zu fragen, ob es ausser den beiden geschilderten Erklärungsweisen der Vorgänge beim Färben nicht noch eine dritte gäbe, welche freier von berechtigten Einwürfen sei. Dies ist in der That der Fall, wenn man die Vorgänge beim Färben als L ö s u n g s e r s c h e i n u n g e n auffasst.“

Der Begriff der Lösung ist hier auszudehnen und anzunehmen, dass ein fester Körper auch von einem anderen festen Körper gelöst sein kann, wie z. B. die färbenden Bestandteile der Edelsteine und Gläser in der Masse gelöst sind, wie wir auch die Legierungen als Lösungen von Metallen in einander betrachten müssen. „Auch die substantiven (und wie wir später sehen werden, manche adjektive) Färbungen sind solche starre Lösungen; die Art ihres Zustandekommens ist es eben, welche in ihrer Eigentümlichkeit uns verhindert hat, gefärbte Fasern schon früher als starre Lösungen zu betrachten. Es ist aber nicht schwierig, die beim Färben sich abspielenden Vorgänge an der Hand von Analogien als Lösungserscheinungen zu kennzeichnen“.

„Zunächst sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Auffassung der Färbungen als Lösungen weit davon ist, identisch zu sein mit der sogenannten mechanischen Theorie des Färbeprozesses. Es darf jetzt als unbestritten feststehend angenommen werden, dass jede Lösungserscheinung ein chemischer Vorgang ist. Eine Lösung irgend welcher Art wird man am besten bezeichnen können als eine Molekularverbindung nach unbestimmten Verhältnissen, im Gegensatz zu denjenigen chemischen Verbindungen, welche bei ihrem Entstehen dem Gesetz der multiplen Proportionen folgen.

Die Auffassung der Färbung als Lösungserscheinung ist durchaus verschieden sowohl von der bisherigen „chemischen“ als auch von der mechanischen Theorie des Färbeprozesses; wenn wir die gefärbte Faser als mechanische Juxtaposition von Farbstoff- und Fasermolekulen betrachten, so ist kein Grund einzusehen, weshalb dieselbe die Farbe des gelösten und nicht die des festen Farbstoffes zeigt; es müssten z. B. Fuchsinfärbungen nicht rot, sondern metallglänzend grün sein; das Gleiche müsste der Fall sein mit den Färbungen des Methylvioletts, während die meisten blauen Anilinfarbstoffe nicht blau, sondern kupferrot metallglänzend färben müssten. Dass dies richtig ist, ist leicht zu beweisen, denn wir haben solche Juxtapositionen, bei denen dies alles zutrifft. Ein Küpenblau ist eine Juxtaposition, eine mechanische Färbung, daher zeigt es bei genügender Tiefe den Kupferschimmer des Indigos. Ein mit Fuchsin oder Methylviolett gefärbter Schellackfirniss ist rot oder violett; wenn man aber das gemeinsame Lösungsmittel für Farbstoff und Harz, den Alkohol, verdampft, so scheidet sich der in reinem Harz unlösliche Farbstoff in molekularer Juxtaposition aus und zeigt daher den lebhaften Metallglanz und die grüne Farbe des festen Farbstoffs und nur in durchfallendem Lichte die auch dem fein verteilten festen Farbstoff eigentümliche Farbe. Farbstoffe, welche fluorescieren, wie z. B. Eosin, Rhodamin und viele andere, zeigen diese Fluorescenz auf der mit ihnen gefärbten Faser. Da aber die Fluorescenz eine Erscheinung ist, welche nur bei Lösungen auftritt, so ist ihr Vorhandensein an der gefärbten Faser ein Beweis dafür, dass diese selbst eine starre Lösung des Farbstoffes in der Faser darstellt“.

Das Färben ist nun einem Ausschütteln einer Farbstofflösung mit Aether (oder einem andern nicht mit der Farbstofflösung mischbaren Lösungsmittel) vergleichbar. Bringen wir die Faser in die wässerige Farbstofflösung, so wird es sich einfach darum handeln, ob das Lösungsvermögen der Faser oder des Wassers für den Farbstoff grösser ist. „Betrachtet man die Färbungen von diesem Standpunkte aus, so begreift man sofort, warum z. B. gewisse Farbstoffe aus wässriger Lösung einzelne Fasern färben (sich mit denselben verbinden) und andere nicht. In dem einen Fall ist das Lösungsvermögen der Faser für den Farbstoff grösser als das des Wassers, im anderen kleiner. Dass dies die einzig zulässige Erklärung des Zustandekommens von Färbungen mit sog. „substantiven“ Farbstoffen ist, ergiebt sich, wenn man statt des Wassers andere Lösungsmittel, z. B. Alkohol, für den Farbstoff verwendet. Sofort ändert sich, wie wir oben gesehen haben, der gesamte Färbeprozess;

für die meisten Farbstoffe ist die Lösungsaffinität des Alkohols grösser als die des Wassers und es findet daher häufig eine Färbung von Fasern aus alkoholischer Lösung nicht statt, wo eine solche in wässrigen Bädern eingetreten wäre".

Besitzt die Faser die grössere Affinität zum Farbstoff, so sagt man, der Farbstoff „ziehe aus den Bädern aus"; ist das Lösungsvermögen der Faser und des Wassers für den Farbstoff annähernd gleich, so tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein und der Farbstoff „zieht nicht vollständig aus". Ist das Lösungsvermögen des Wassers entschieden grösser, als das des Farbstoffes, so kann man entweder das Lösungsvermögen des Wassers herabmindern (durch Zusatz z. B. von Kochsalz, Alkalien oder Säuren) oder die Fasersubstanz zweckmässig verändern (z. B. bei Wolle, indem man sie mit Chlor behandelt oder Schwefel auf ihr niederschlägt).

Dieser einfachsten Art des Färbens, die auf der Differenz des Lösungsvermögens beruht, der direkten chemischen (früher substantiven) Färbung steht die indirekte chemische (früher adjektive) Färbung gegenüber. „Derselbe chemische Prozess des Kampfes um die gelöste Substanz, den wir oben für Farbstoffe nachgewiesen haben, kann sich nämlich auch für ungefärbte Substanzen abspielen. Bringen wir z. B. Baumwolle in eine Tanninlösung, so finden wir, dass das Tannin zu den Substanzen gehört, welche nicht ausziehen, d. h. deren Löslichkeit in Wasser und Cellulose ungefähr gleich ist. Aber das Tannin hat noch eine andere wichtige Eigenschaft, es bildet nämlich mit vielen Farbstoffen unlösliche gerbsaure Salze. Wenn wir also die nach dem Prinzip der Lösungen mit Tannin beladene Baumwolle in eine Farbstofflösung bringen, so findet nunmehr nicht ein Kampf um eine gelöste Substanz statt, sondern die zur Baumwolle hinwandernden Farbstoffmolekule werden von dem Tannin festgehalten und in das nach dem Gesetze der multiplen Proportionen gebildete Farbstofftannat verwandelt. Das Endresultat gleicht demjenigen, welches wir oben bei der Behandlung der Faser mit Bleinitrat und Natriumchromat erhielten. Molekule eines festen unlöslichen Körpers sind zwischen die Molekule der Fasersubstanz eingelagert worden. Wir haben also die Lösungsaffinität des Tannins für die Cellulose benutzt, um auf indirektem Wege zur Ablagerung eines gefärbten Körpers in der Faser zu gelangen. Substanzen, welche auf diesem Wege Faserfärbungen vermitteln, werden als Beizen bezeichnet".

Färberei. Nach Vorgesagtem können wir drei Arten von Färbungen unterscheiden:

1. Pigmentfärbungen und andere mechanische Färbungen.
2. Direkte chemische (substantive) Färbungen.
3. Indirekte chemische oder Beizen- (adjektive) Färbungen.

Hier ist aber zu beachten, dass die einzelnen Faserstoffe sich verschieden verhalten: die tierischen Fasern (Wolle, Seide) fixieren die Farbstoffe aus ihren Lösungen meist mit Leichtigkeit, die pflanzlichen Fasern (Baumwolle, Leinen) können meist nur mit Hilfe von Beizen (Mordants) gefärbt werden. (Die bastosehaltende Jute verhält sich wie tannierte Baumwolle.) Dieser in der Natur der Fasern begründete Unterschied erlaubt nun nicht ohne Weiteres die direkten Farbstoffe von den indirekten zu trennen, da sie häufig die gleichen sind, die sich nur der Faser wegen verschieden verhalten. Wir hätten die Farben bezüglich ihrer Anwendung eher nach *Witt* einzuteilen in:

1. Farbstoffe, welche überhaupt nur direkt angewandt werden (*Kertész*' saure Farbstoffe);
2. Farbstoffe, deren indirekte Anwendung mit Hilfe von organischen Beizen geschieht (sogenannte basische Farbstoffe);
3. Farbstoffe, deren indirekte Anwendung mit Hilfe von Metallbeizen geschieht (sogenannte beizenfärbende oder „schwachsaure" Farbstoffe).

Diese Einteilung hängt mit der Natur der auxochromen und chromophoren Gruppen innig zusammen; die chemische Konstitution ist eben für die Anwendung der Farbstoffe massgebend.

Ehe wir in die Einzelbesprechung eingehen, einige Bemerkungen bezüglich der Ausführung des Färbens im Allgemeinen! Gefärbt wird in Kufen aus Holz oder (wenn zulässig) Metall, häufig durch Holzwände in zwei Abteilungen (zum Färben und zum Eintragen von Farbstoff), auch mit Dampfrohr zum Erwärmen des Farbbades versehen. Zeuge werden an einem Drehkreuz aufgehängt und durch das Bad gezogen, für Garne sind maschinell drehbare Wellen zum Aufhängen und Durchziehen angeordnet. Auch wird das Garn auf Gestellen oder auf Stöcken mittelst Handarbeit durch das Bad gezogen. Nach dem Färben wird ausgerungen und gewaschen. Das Färben „im Zeug" oder „im Garn" ist vom Färben des ungesponnenen Faserstoffes z. B. dem Färben „in der Wolle" zu unterscheiden; letzteres geschieht dadurch, dass die Wolle mit Holzstäben in den Kufen bewegt wird.

Betrachten wir zunächst Pigmentfärbungen und andere

mechanische Färbungen, so sind hier in Betracht zu ziehen indifferente organische Farbstoffe, Indigo und Anilinschwarz, die auf der Faser erzeugt werden und bezüglich deren (pag. 1091 und pag. 1076) bereits das Nötige gesagt ist; dann gehören hierher auch die in der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstofe (vgl. pag. 1023). Von Mineralfarbstoffen werden in der Faser erzeugt: Rostgelb (Eisenchamois, Eisenhydroxyd), Manganbister (Manganbraun), Chromgelb, Chromorange, Berlinerblau.

Gehen wir zum Färben mit den nur direkt angewandten sauren Farbstoffen über, so haben wir als hieher gehörig zu bezeichnen die verschiedenen Sulfosäuren der Rosanilin-, Azofarbstoffe etc., dann Indigkarmin, Tartrazin, Pikrinsäure. Sie färben Wolle und Seide aus saurem Bade; einzelne geben mit gebeizter Wolle echte Färbungen, z. B. die Chromotrope (vgl. pag. 1028). Von den gewöhnlichen Säurefarbstoffen lassen sich nur wenige auf Baumwolle fixieren; die substantiven Baumwollfarbstoffe, die Baumwolle direkt färbenden Tetrazofarbstoffe sind pag. 1030 erwähnt.

Zu den basischen Farbstoffen, deren indirekte Anwendung mit Hilfe von organischen Beizen geschieht, gehören Fuchsin und Analoge, Safranin, Rhodamin, Phosphin, Chrysoidin und Analoge, Auramin, Methylenblau, Indulin, Nigrosin etc., Sie färben Wolle und Seide direkt. Hiebei wird, um die Farbe waschechter zu machen, zuweilen die Wolle mit Alaun gebeizt oder es wird dem Bade Alaun, Zinkvitriol etc. zugesetzt; das Beizen der Wolle mit Schwefel für Methylgrün ist pag. 1049 besprochen. Beim Färben der Seide wird dem Bade gebrochene, d. h. schwach angesäuerte Bastseife (vgl. pag. 1104) zugesetzt, auch nachher zum „Avivieren" der Farbe durch ein dünnes Säurebad gezogen. Um Baumwolle färben zu können, muss man Beizen zusetzen, Baumwollzeuge z. B. werden mit Tanninlösung (auch Sumach und Catechu finden Verwendung) auf der Klotzmaschine geklotzt (getränkt und durch Pressen vom Ueberschuss befreit); die Gerbsäure wird dann durch nochmaliges Klotzen mit Brechweinstein (vgl. pag. 1291) fixiert und dann das Zeug in die Lösung des Farbstoffs gebracht. Gerbsäure und Antimonoxyd bilden eine unlösliche Verbindung mit der Farbbase.

Die schwachsauren Farbstoffe, deren indirekte Anwendung mit Hilfe von Metallbeizen erfolgt, umfassen die Farb-

hölzer und die meisten der natürlichen Farbstoffe, dann von künstlichen Farbstoffen die Eosine, Alizarine und Verwandte etc. Sie werden meist als Metalloxydlacke ausgefärbt; die Eosine, auch Orseille, Curcuma, Saflor, Orlean werden als substantive Farbsoffe verwendet. Als Beizen werden verwendet: Thonerdebeizen: essigs. Thonerde (Rotbeize), Rhodanaluminium u. s. w.; Eisenbeizen: Ferroacetat (Schwarzbeize, beim Fixieren in Oxydsalz übergehend); Chrombeizen: Chromacetat u. s. w. Für die Alizarinfärberei sind die Oelbeizen (Oxyfettsäuren) von Wichtigkeit. Bezüglich der Färbemethoden vgl. z. B. bei Alizarin (pag. 1035) und bei Blauholz (pag. 1089).

Eine schwierige Aufgabe ist das Färben gemischter Gewebe, bei denen verschiedene Fasern, meist Wolle und Baumwolle, verwebt sind. Man kann dabei beide Fasern vor dem Spinnen mischen oder fertig gesponnene wollene und baumwollene Fäden mit einander verweben. Im ersten Falle werden meist beide Fasern einzeln gefärbt und dann gemischt; im zweiten Falle wird auf zweierlei Weise verfahren: 1. Der Baumwollfaden wird gefärbt vor dem Verweben; dann muss beim Färben des Stückes darauf Rücksicht genommen werden, dass nur Farbstoffe und Färbemethoden zur Anwendung kommen, durch welche die Farbe der Baumwolle nicht oder günstig verändert wird. 2. Die Baumwoll- und Wollfäden sind ungefärbt verwebt; es wird im Allgemeinen zuerst die Wolle gefärbt und zwar zweckmässig etwas hell, da sie beim Färben der Baumwolle doch noch etwas Farbe aufnimmt. Dann wird das Stück mit einer Gerbsäurelösung, hierauf mit Brechweinstein, Zinnchlorid oder salpeters. Eisen behandelt und mit einem basischen Farbstoff gefärbt. Zuweilen wird durch Anwendung einer Beize die Baumwolle in den Zustand versetzt, dass beide Faserarten aus demselben Bade gefärbt werden können.

Die Echtheit der mit den verschiedenen Farbstoffen und nach den verschiedenen, hier selbstverständlich nur ganz kurz skizzierten Methoden erhaltenen Färbungen ist sehr verschieden. Sie hängt ausser von der Widerstandsfähigkeit des Farbstoffes selbst auch wesentlich von der Festigkeit des Zusammenhaltens von Faser und Farbstoff ab. Echt ist eine gefärbte Ware, wenn sie den schädlichen Einwirkungen widersteht, denen sie im Verlauf ihrer Verwendung aller Wahrscheinlichkeit nach ausgesetzt sein wird. Da diese Anforderungen sehr verschieden sind, ist deshalb im Einzelfalle die Art der Echtheit näher zu bezeichnen: Waschecht ist eine Ware, die das Kochen mit Seife verträgt, laugenecht, wenn ihr das Kochen mit verdünnter Natron-

lauge nicht schadet, walkecht, wenn sie das Walken (vgl. pag. 1105) aushält. Säureecht soll jede Ware wenigstens so weit sein, dass sie durch Schweiss, also durch organische Säuren nicht verfärbt wird. Dampfecht nennt man eine Farbe, wenn sie der Einwirkung schwach gespannten Wasserdampfes beim Dämpfen (vgl. unten) widersteht. Manche Farben sublimieren hiebei und setzen sich auf dem Gewebe an unrichtigen Stellen wieder ab, andre werden chemisch verändert. Einzelne Farbstoffe verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in merklicher Menge und beschmutzen z. B. die Enveloppen; solche Farben „russen ab“. Unter dem Einflusse von Licht und Luft bleichen fast sämtliche organische Farbstoffe aus; namentlich das direkte Sonnenlicht ist gefährlich; die Lichtechtheit einzelner Farbstoffe ist deshalb nur relativ, d. h. einzelne vertragen die Sonne eben besser, als die andern.

Druckerei. Bei der Zeugdruckerei handelt es sich darum, auf dem fertigen Gewebe eine oder verschiedene Farben in regelmässigem Muster an bestimmten Stellen zu erzeugen. Dass hier die Eigenschaften der Faser mit in Betracht kommen, ist selbstverständlich. Wolle, Seide und Jute verhalten sich auch hier von Baumwolle und Leinen verschieden. Wie Baumwolle für den Druck gebleicht und verarbeitet wird, haben wir gesehen. Wolle wird vor dem Druck mit Chlorkalk behandelt; sie nimmt dann die Farbstoffe leichter auf.

Sehen wir kurz zu, wie gedruckt wird. Die aufzudruckende Masse wird, um das Auslaufen zu verhüten und die Muster scharf hervortreten zu lassen, verdickt mit Stärke, Dextrin, Traganth; Mineralfarben werden mit Albumin angemacht. Das Aufdrucken dieser Druckmasse auf die Gewebe geschieht z. T. noch mit Holzmodeln, mit denen die Masse von einem Streichtuche (dem Châssistuche) abgenommen und dann von Hand auf das zu bedruckende Zeug abgeklatscht wird; meist jedoch wird (vgl. pag. 1100) mit Maschinen gedruckt, deren kupferne Druckwalzen mit vertieft gravierten Mustern aus Kästen die Masse aufnehmen und auf das Zeug übertragen. Man kann auf diese Weise mit mehreren Farben Muster drucken, wobei jede Walze eine Farbe auf das Zeug druckt.

Die bedruckten Stoffe gelangen, sobald sie die Druckmaschine verlassen, in einen Trockenraum, dann folgt meist das Dämpfen, d. h. es werden die bedruckten und getrockneten Stoffe bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf und zuweilen auch von Luft ausgesetzt. Das eventuelle nun sich anschliessende Färben erfolgt dann in der früher besprochenen Weise.

Wenn wir nun die verschiedenen Druckmethoden kurz durchnehmen, so haben wir zunächst mechanische Befestigung der Farben, Albumindruck. Eiweiss verhält sich, wie wir bereits gesehen, der tierischen Faser ähnlich; es entsteht eine Verbindung von Albumin und Farbstoff und hievon macht man zur Befestigung von Farben auf Baumwolle Gebrauch, indem man eine wässerige Lösung von Albumin und Farbstoff aufdruckt und durch Dämpfen dann das Albumin koaguliert. Ebenso lassen sich unlösliche Farbstoffe z. B. Ultramarin als feines Pulver mit Albumin gemischt aufdrucken.

Dann wäre zu besprechen die topische Färberei. Hier finden dieselben chemischen Farbstoffe, Beizen u. s. w., die auch in der Färberei gebraucht werden, Anwendung, nur sollen die Farben nicht über die ganze Fläche des Gewebes, sondern nur an bestimmten Stellen derselben erzeugt werden. Substantive Farbstoffe werden gelöst, verdickt und auf die zu färbenden Stellen des Gewebes aufgedruckt; die Stoffe werden dann getrocknet und gedämpft. Diese Methode kommt selbstverständlich hauptsächlich für Wolle in Betracht.

Zur Befestigung der adjektiven Farben sind Beizen zur Erzeugung unlöslicher Verbindungen auf der Faser erforderlich. „Wie in der Färberei wird auch in der Druckerei die Faser zuerst mit der Beize behandelt, hierauf der wesentliche Bestandteil der Beize infolge der Dissociation derselben durch Hängen in einem warmen feuchten Raume, wobei auch zuweilen der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt, oder mit Hilfe von Fällungs- oder Fixirmitteln als Oxyd, als basisches oder als neutrales Salz abgeschieden und zuletzt durch Behandeln der so vorbereiteten Fasern mit Farbstofflösung die gefärbte, unlösliche Verbindung, den Farblack, erzeugt. Die Beizen erfüllen auch beim Druck nicht nur den Zweck, dass durch sie die Farbstoffe auf der Faser befestigt werden, sondern sie beeinflussen auch die entstehende Farbe. Da nur an denjenigen Stellen, welche mit der Beize und mit dem Farbstoff in Berührung kommen, ein unlöslicher Farbstoff entstehen kann, so werden diejenigen Stellen, welche bei dem Vorbereitungsprozesse von der Lösung der Beize nicht getroffen worden sind, oder auf welchen die bereits befestigte Beize von dem Färbeprozess wieder entfernt worden ist, oder welche mit der Farbstofflösung nicht in Berührung kommen, ungefärbt bleiben.“ (*v. Cochenhausen.*)

Die wichtigsten Methoden zur Erreichung dieser Zwecke sind nun folgende: a) Die Lösungen der Beizen werden auf bestimmte Stellen des Gewebes aufgedruckt. b) Man klotzt das ganze Gewebe mit der Beize (vgl. pag. 1115) und, um an einzelnen Stellen die Bildung des

Farblackes zu verhüten, bedruckt man diese Stelle mit einer sogenannten Reserve (Reservagepapp, einem Präparate, das fähig ist, die Fasern vor der Einwirkung der Beizflüssigkeit zu schützen) oder man entfernt die Beizen, nachdem sie befestigt worden sind, durch zweckmässig gewählte chemische Aetzbeizen (Enlevagen). c) Die Stoffe werden gleichmässig gebeizt und die Farbstofflösung nur auf die bestimmten Stellen aufgedruckt. d) Eine Mischung der Körper, aus welchen durch gegenseitige Einwirkung der Farblack entstehen kann, wird auf die Stoffe aufgedruckt.

Von Wichtigkeit ist dann noch das Drucken mit Oxydationsfarben, wozu z. B. die Erzeugung von Anilinschwarz (pag. 1076) und Indigo (pag. 1091) gehört. „Die Lösungen der Stoffe, welche durch Oxydation in gefärbte Verbindungen übergehen, können in verdickter Form aufgedruckt werden. Nachdem diese Lösungen an den von ihnen getroffenen Stellen von der Faser aufgesaugt worden und die Druckmasse getrocknet ist, wird die Bildung der gefärbten Verbindung durch Anwendung von oxydierenden Körpern bewirkt. — Die Gewebe werden gleichmässig mit den Lösungen imprägniert. Die Zeichnungen werden durch Anwendung von Reservagen oder Enlevagen erzeugt. — Eine Mischung der den Farbstoff erzeugenden Stoffe und der Oxydationsmittel wird aufgedruckt und die Wirkung der letzteren durch Temperaturerhöhung (Dämpfen) hervorgerufen. — Den Druckmassen, welche als Reservagen oder Enlevagen wirken sollen, werden Lösungen von Beizen zugesetzt. Wenn dieselben derartig beschaffen sind, dass ihre Anwesenheit die Wirkung der Reservagen und Enlevagen nicht verhindert, dass sie, trotzdem die letztern zugegen sind, doch in der Faser befestigt werden können, oder dass sie gleichzeitig selbst als Reservagen oder Enlevagen wirken können, so entstehen, wenn nach der Oxydation die Gewebe mit den den Beizen entsprechenden Farbstoffen gefärbt werden, an den durch die Reservage oder Enlevage weiss gebliebenen Stellen gefärbte Zeichnungen. Die gleichzeitige Anwendung von Beizen und Reservagen oder Enlevagen erfolgt auch beim Drucken mit wirklichen Farbstoffen." (*v. Cochenhausen*).

Bez. des Druckens von Indigo mittelst „Propiolsäure" und „Indigosalz", bei dem diese die Rolle von Reduktionsfarben spielen, vgl. pag. 1084. Die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser ist pag. 1023 besprochen.

Sind die Baumwollzeuge gedruckt, so werden sie, ehe sie in den Handel gehen, zur Erhöhung des Aussehens appretiert, d. h. eine Appreturmasse aufgeklotzt und das Gewebe dann auf geheizten Trommeln

getrocknet. Die Appreturmasse besteht aus Stärke oder auch Dextrin; zum Beschweren werden ihr oft Thon, Kreide, Schwerspath etc. zugesetzt, auch Glycerin zum Feuchthalten. Unter Umständen wird so starke Gewichtsvermehrung bewirkt. Zur Erhöhung des Glanzes wird Wachs, Paraffin, Seife etc. zugesetzt. Auf das Trocknen folgt Glätten durch „Kalander" (s. o.). Satiniert wird durch Schlagen mit Holzstampfen zur Erzielung von Seidenglanz.

Litteratur: *Witt*, chemische Technologie der Gespinnstfasern. (*Bolley*, im Erscheinen begriffen.) — *Kertész*, Anilinfarbstoffe, Eigenschaften, Anwendung und Reaktionen. — *Hummel-Knecht*, Färberei und Bleicherei. — *Ganswindt*, Hdb. d. Färberei. — *Sansone*, Der Zeugdruck. — *Stein*, Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe. — *v. Cochenhausen*, Bleichen; Farbstoffe und Färberei. (*Muspratt.*)

GERBEREI.

Historisches; Statistik. Die Gerberei, die Umwandlung der leicht faulenden tierischen Haut in haltbares, geschmeidiges Leder, gehört zu den ältesten Industrien. Das erste Leder wird wohl nach Art unserer Sämischgeberei durch Einreiben der Häute mit Fett bereitet worden sein. Auch die vollendetere Lohgerbung scheint schon frühe bekannt gewesen zu sein; Homer und die Bibel erwähnen schon Lederschläuche zur Aufbewahrung von Wein und Oel, die ihrer Undurchdringlichkeit halber lohgar gewesen sein dürften. Auch bei den alten Aegyptern scheint die Verwendung pflanzlicher Gerbstoffe üblich gewesen zu sein; altrömische Leder, die bei Mainz gefunden wurden, waren nach *Knapp* im Wesentlichen nach jetziger Art bereitet. Im Mittelalter wurde überall Gerberei betrieben, die sich nach dem Vorkommen von Häuten und Gerbstoffen lokal ausbildete (russisches, ungarisches, spanisches Leder); im Orient gerbte man mit Galläpfeln, im Occident mit Eichenlohe; die Saracenen gerbten mit Alaun. Feinere Ledersorten, z. B. Saffian, wurden bis zum 18. Jahrhundert im Orient hergestellt; von Mitte dieses Jahrhunderts an wurde diese Industrie nach Europa verpflanzt. Die Lacklederfabrikation kam aus Frankreich nach Deutschland, ebenso das dort (in Annonay und Umgegend) heimische Weissgerben von Ziegen-, Lamm- und Schaffellen.

Besonderen Aufschwung nahm in neuester Zeit die Lederindustrie in den Vereinigten Staaten, unterstützt durch vorzügliche Materialien und Verwendung entsprechender Maschinen. Ueberhaupt gestaltet sich die Gerberei immer mehr zur Grossindustrie um; die Zahl der Kleingerbereien geht zurück. Ueber die Gesamtlederproduktion sind kaum Zahlen zu erlangen; ich gebe nach *Heinzerling* (Abriss der chem. Technologie

mit bes. Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse), bezw. *v. Scherzer* (Das wirthschaftl. Leben der Völker) an, dass Anfang der 80er Jahre die Einfuhr der europäischen Länder an Häuten und Fellen zur Lederbereitung und Leder auf 4 170 000 MCtr. im Werte von 800 Mill. Mark, die gesamte Ausfuhr auf 2 328 000 MCtr. im Werte von 471 Mill. Mark geschätzt wurde. Europa bezog damals nahezu die Hälfte der Häute, resp. Leder aus andern Weltteilen und musste dafür etwa 300 Mill. Mark hinauszahlen. „Von aussereuropäischen Ländern besitzen die Vereinigten Staaten die bedeutendste Lederindustrie. Nach dem Census von 1880 lieferten die Gerbereien der Verein. Staaten für 886 522 000 Mark Leder und der Verbrauch der amerikanischen Lederindustrie verlangte für 895 000 000 Mark. Die Vereinigten Staaten kommen für den Weltmarkt mit einem Ausfuhrüberschuss von ca. 100 000 MCtr. Leder in Betracht und zwar besteht die Ausfuhr hauptsächlich aus gröberen Sorten Leder, namentlich Hemlockleder; die Einfuhr, aus feinen Lederarten bestehend, entspricht dem Wert nach der Ausfuhr".

Die tierische Haut. Betrachten wir zunächst die tierische Haut, das Material, aus dem durch das Gerben, d. h. Garmachen, Leder erzeugt werden soll. Sie besteht aus mehreren, leicht unterscheidbaren Schichten, die chemisch und physikalisch verschieden sich verhalten. Wir haben (von aussen nach innen) die Oberhaut (Epidermis, Cuticula), die Lederhaut (Corium, Derma) und die Unterhaut.

Die Oberhaut zerfällt wieder in zwei Schichten: die Hornhaut (vertrocknete, abgestorbene, platte, hornartige Zellen) und die Schleimschicht (*Malpighi*'sche Schicht; kernhaltige Zellen, die Hornhaut erneuernd und ihrerseits immer wieder durch Gefässe, die in der Lederhaut liegen, ergänzt). Die Lederhaut zerfällt in die der Oberhaut zunächst liegende intermediäre Schicht und in die eigentliche Lederhaut, beide bestehend aus Bündeln von Gewebefasern, die kreuzweise übereinander gelagert, sich vielfach verästeln und mit der Hautoberfläche parallel laufen. Sie sind mit Flüssigkeit mehr oder weniger gefüllt. Die Lederhaut ist bei weitem dicker, als alle übrigen Hautschichten; ihre Stärke, Geschmeidigkeit und Festigkeit bestimmen die Qualität des aus der Haut darstellbaren Leders. Zwischen den einzelnen Fasern der Lederhaut findet sich eine eiweissähnliche, in Wasser unlösliche, in Kalkwasser lösliche Intercellularsubstanz, das Coriin, abgelagert, das in getrocknetem Zustande die rohen Hautfasern verbindet und verkittet. Die Unterhaut besteht aus lockerem Bindegewebe, in welches Schweiss- und Fettdrüsen, Blutge-

fässe und Muskelfasern eingebettet sind. Sie nimmt keinen Anteil am Gerbeprozess und wird vorher abgestossen.

Die Seite der Haut, auf der sich die Unterhaut befindet, wird als Fleisch- oder Aasseite, die entgegengesetzte Seite als Narbenseite bezeichnet. Letztere zeigt an verschiedenen Stellen Gebilde wie Haare, Wolle, Borsten u. s. w. Sie stehen nicht auf der Oberfläche, sondern in Einstülpungen, den Haarsäckchen, die bis in die Lederhaut hinabreichen. In ihren sackartigen Vertiefungen ist das dort etwas verdickte Haar, die Haarzwiebel, befestigt; in den oberen Teil des Haarsäckchens münden die Ausgänge kleiner Fettdrüsen, die das Haar mit einer schützenden Fettschicht überziehen. Die *Malpighi*'sche Schleimschicht bekleidet den Boden der Haarsäckchen; die Wandungen der letzteren bestehen aus flachen Epithelzellen, die, nur in anderer Form, auch das Haar selbst bilden.

Wasser nimmt aus der Haut exktraktive Bestandteile (wahrscheinlich zwischen Hornhaut und Lederhaut liegend) auf; ähnlich wirken Säuren, Alkalien und Salze. Die Oberhaut nebst den Haaren lässt sich dann leicht von der Lederhaut trennen, die aufgequollen, von Wasser durchtränkt zurückbleibt und als sog. Blösse den Teil der Haut bildet, der auf Leder verarbeitet wird. Sie ist durchscheinend und wird beim Trocknen hornartig; ihre äussere Seite heisst die Narbe und zeigt nach Anordnung der Faserbündel, Grösse und Zahl der Poren und der durch Entfernung der Haare entstandenen Lücken verschiedenes Aussehen. Kocht man die Blösse anhaltend mit Wasser, so löst sie sich unter Leimbildung auf (vgl. pag. 592).

Das Corium besteht, wie erwähnt, aus den Bindegewebefasern und der sie verkittenden Intercellularsubstanz, dem Coriin. Beide scheinen zu einander in Beziehung zu stehen, vielleicht ähnlich wie Seidenfibroïn und Seidenleim; der Substanz des Bindegewebes, dem Hautfibroïn, wird die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$, dem Coriin die Formel $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ gegeben. Letzteres scheint ein Umwandlungsprodukt des Bindegewebes zu sein, aus dem es durch Einwirkung von Kalk entstehen soll. In 10proz. Kochsalzlösung ist es löslich; durch Kochsalz oder Wasser kann es aus dieser Lösung gefällt werden.

Verwendet werden in der Gerberei: Ochsen-, Kuh- und Büffelhäute; kommen meist gesalzen und getrocknet, aus viehreichen Gegenden importiert, als sog. Wildhäute zur Verwendung für Sohlleder, Riemen, Zuggeschirre etc., oder auch gebleicht zu Sätteln, Damenschuhen etc. Pferdehäute liefern Sohlleder, Schuhoberleder, dann auch Corduanleder; werden auch zu Weiss- und

Sämischleder verarbeitet. Esel- und Maultierhäute liefern Chagrinleder. Kalbfelle liefern Oberleder für Schuhe und Stiefeln, Schaf- und Lammfelle, Ziegenfelle Handschuhleder, Ziegenfelle auch Maroquin, Saffian, Corduan. Auch Schweinshäute, Hirschfelle, Seehundsfelle etc. finden Verwendung.

Gerbmaterialien. Wie wir sehen werden, lässt sich die Gerberei zerlegen in Loh-, Mineral- und Oelgerberei. Bezüglich der in Mineral- und Oelgerberei zur Gerbung der Häute benutzten Rohmaterialien ist nur kurz anzuführen, dass in der Mineralgerberei ausser Kochsalz, Alaun, schwefels. und essigs. Thonerde, schwefels. Eisenoxydul und -oxyd, Eisenseife, Chromalaun und Kaliumbichromat, in der Oelgerberei zum Gerben, auch sonst als Schmiermittel Talg, Baumöl, Thran, Birkenteeröl, Eigelb und das später zu besprechende Degras verwendet werden. Näher zu besprechen sind die auch als Gerbmaterialen kurzweg bezeichneten, organische Gerbstoffe enthaltenden Rohmaterialien der Lohgerberei.

Als Gerbstoffe oder Gerbsäuren fasst man eine grosse Anzahl stickstofffreier im Pflanzenreiche verbreiteter meist amorpher Körper zusammen, in Wasser leicht löslich, schwach sauer, von herbem adstringierendem Geschmack, durch Eisenoxydsalze blau oder grün gefällt, Leim- und Eiweisslösungen fällend und ausgezeichnet durch die Fähigkeit, die tierische Haut in Leder zu verwandeln. Ueber ihre hemische Zugehörigkeit ist wenig Sicheres bekannt: bei trockener Destillation liefern sie meist Brenzcatechin; durch Kochen mit verdünnten Säuren geben sie — neben Zucker — rote, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Phlobaphene, die z. T. in den Pflanzen schon fertig gebildet vorkommen; beim Schmelzen mit Kali liefern Gerbsäuren und Phlobaphene meist Phloroglucin und Protocatechusäure. Die einzige bezüglich ihrer Konstitution bekannte Gerbsäure ist die Gallusgerbsäure, das Tannin. Diese ist eine Digallussäure:

$$(HO)_3 . C_6H_2 . CO . O . C_6H_2(OH)_2COOH,$$

also ein esterartiges Anhydrid aus 2 Mol. Gallussäure $C_6H_2(OH)_3 . COOH$; liefert bei der trocknen Destillation Pyrogallol und wird, wie erwähnt, vielfach in der Färberei als Beize verwendet. Vom Leder wird gerade diese Gerbsäure weniger fest gebunden und lässt sich durch heisses Wasser ziemlich leicht ausziehen.

Für die Gerberei kommen hauptsächlich folgende gerbstoffhaltende Materialien in Betracht:

Eichenrinde, Eichenlohe. Die Rinde der Quercusarten wird

wo zugänglich, sehr häufig zum Gerben benutzt und liefert sehr haltbares Leder. Sie enthält Eichenrindengerbsäure, eine der Brenzcatechin liefernden Gerbsäuren, die durch Eisensalze grünschwarz gefällt wird. Die Gerbsäure sitzt in der äusseren, unter der Borke liegenden Rindenschicht; die innere Rindenschicht enthält wenig oder keinen Gerbstoff, dagegen Zucker, Gummi u. s. w. Der Gerbstoffgehalt ist zur Zeit des reichlichsten Saftzuflusses (Juni) am höchsten. Zu dieser Zeit, wo die Rinde sich am bequemsten ablösen lässt, wurde sie früher ausschliesslich durch Schälen gewonnen; jetzt schält man auch zu anderen Jahreszeiten, indem man die am gefällten Holze haftende Rinde durch Dampf erweicht. Der Gerbstoffgehalt ist am höchsten in der „Spiegelrinde", der Rinde junger, noch borkefreier Stämmchen, er beträgt hier circa 12 %, kann aber auf 16—20 % steigen. Geringer ist er in der „Altholzrinde" mit 8—10 % Gerbstoff. (Ausser Gerbstoff enthält die Rinde noch ein Phlobaphen, das dem die charakteristische Färbung der Rinde bedingenden Zersetzungsprodukt des Gerbstoffes, dem „Eichenrot" nahesteht; es scheint die rotbraune Färbung des lohgaren Leders hervorzurufen.) Zum Gebrauch wird die Rinde geschnitten und gemahlen. — Als Garouille bezeichnet man die in Frankreich zur Erzeugung braunen Vacheleders benutzte Wurzelrinde von Quercus coccifera.

Wichtig ist sodann die Fichtenrinde, im Gerbstoffgehalt der Eichenrinde gleichkommend, die in Deutschland z. B. in Sachsen vielfach, auch in Ungarn u. s. w. verwendet wird. In Nordamerika wird auch die Rinde von Abiesarten (Tsugaarten) vielfach verbraucht; das wichtigste Gerbmaterial ist dort die Hemlockrinde von Abies canadensis (= Tsuga canadensis). Sie liefert ein rötliches Leder, das dem mit Eichenrinde gefärbten im Werte nachstehen soll; sie enthält ca. 8 % Gerbstoff.

Von Rinden finden ferner Anwendung Lärchenrinde (England und Irland), Birkenrinde (Russland; für Juchtenleder), Ulmenrinde (Norwegen), Weidenrinde (Nordeuropa; für dänisches und schwedisches Handschuhleder), Akazienrinde, Terminaliarinden etc.

Von Hölzern kommen in Betracht Eichen- und Kastanienholz, dann besonders Quebrachoholz, aus Argentenien, von Loxopterygium Lorentzii, dem sog. Quebracho colorado. Enthält etwa 16—20 % Gerbstoff; wird bei uns vielfach für Oberleder verwendet, besonders in Form von Extrakten. Auch Eichen- und Kastanienholz wird zur Gewinnung von Gerbstoffextrakten benutzt; diese Extrakte

werden durch Diffusion erhalten (ähnlich wie Rübensaft gewonnen wird, vgl. pag. 689).

Als Sumach (Schmack) bezeichnet man das getrocknete und zu Pulver zerriebene Gemenge der Blätter, Blattstiele und jungen Zweige von Rhus coriaria, Rhus cotinus etc. aus Spanien, Italien, Tyrol, Ungarn u. s. w. Seine Gerbsäure, 12—17 %, soll mit der Galläpfelgerbsäure identisch sein; liefert wenig widerstandsfähiges helles Leder.

Von gerbstoffhaltigen Früchten sind zu erwähnen: Dividivi, die S-förmig gebogenen Schoten von Caesalpinia coriaria (Südamerika); Myrobalanen, die Früchte der ostindischen Terminalia chebula; Bablah, die Hülsen der Früchte von Acacia Bambolah (Indien); Algarobilla, die 40—50 % Gerbstoff enthaltende Schotenfrucht von Balsamocarpum brevisolinum (Chile); dann die sog. Ackerdoppen (Valonea) mit 25—30 % Gerbsäure, die grossen Fruchtbecher der Ziegenbarteiche (Quercus aegilops) aus der Levante, Italien und Südfrankreich.

Diese Ackerdoppen werden auch als natürliche Knoppern unterschieden von unnatürlichen, pathologischen Knoppern, den Auswüchsen, die durch den Stich einer Gallwespe (Cynips quercus calycis) auf den jungen Früchten und Fruchtbecherchen der Eiche (Quercus pedunculata und sessiliflora) entstehen. Dieser Stich ruft Wucherungen an der Aussenseite des Becherchens hervor, das dadurch monströs anschwillt. Die Knoppern werden in Ungarn, Dalmatien etc. gesammelt und enthalten ca. 40 % Gerbsäure. Durch den Stich einer andern Gallwespe (Cynips gallae tinctoriae) wird auf den Blättern und jungen Zweigen der Färbereiche (Quercus lusitanica, ver. infectoria) die Bildung der kleinasiatischen Galläpfel hervorgerufen, die bis 60 und 70 % Gallusgerbsäure (s. o.) enthalten. Europäische Galläpfel, durch den Stich anderer Gallwespen auf anderen Eichenarten entstehend, sind gerbsäureärmer. Die barocken, unregelmässig geformten chinesischen und japanischen Galläpfel werden durch eine Blattlaus (Aphis chinensis) auf den Zweigen und Blattstielen von Rhus semialata hervorgerufen; enthalten 70 % Tannin.

Von Extrakten kommen (ausser den bereits erwähnten Holzextrakten) in Anwendung Pegucatechu, in Indien aus dem Holze der Acacia Catechu gewonnen, Gambircatechu, in Indien und auf den umliegenden Inseln aus den Stengeln und Blättern der Uncaria Gambir dargestellt, Amboina-Kino von der Rinde des Pterocarpus Marsupium der Malabarküste, australisches Kino aus der Rinde

von Eucalyptusbäumen, bengalisches Kino aus der Rinde von Butea frondosa erzeugt. Catechu besteht aus Catechin und Catechugerbsäure; Kino (Amboinakino) enthält neben Kinoïn hauptsächlich Kinorot.

Zur Bestimmung des Gerbsäuregehaltes dieser Materialien sind eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, ohne dass die Frage definitiv gelöst zu sein scheint. Es sind eben die Gerbsäuren der verschiedenen Gerbmaterialien verschieden; dann sind neben den Gerbsäuren Zucker, Gummi u. s. w., kurz „Nichtgerbstoffe" verstanden, die die Bestimmung erschweren. Soll nur annähernd der Wert eines Materials bestimmt werden, so ist das *von Schröder*'sche Spindelverfahren (Ermittelung der Dichte eines nach gleichbleibender Norm erzielten Extraktes) zu empfehlen. Sonst sind kurz anzuführen die *Löwenthal*'sche von *v. Schröder* verbesserte titrimetrische Methode, basierend auf der Oxydierbarkeit der Gerbstoffe durch Kaliumpermanganat, und die von *Müntz* und *Ramspacher* zuerst angewandte, zuletzt von *Weiss* ausgearbeitete, gewichtsanalytische Methode, die auf der Fällbarkeit der Gerbstoffe durch Haut beruht.

Theorie des Gerbens. Ehe wir nun zur Besprechung der Gerbmethoden übergehen, einige Worte bezüglich der Deutung der hiebei stattfindenden Vorgänge. Die erste Erklärung derselben gab 1797 *Séguin*; er nahm an, lohgares Leder sei eine Verbindung von Leim mit Gerbstoff, da Gerbstoff auf das leimgebende Gewebe der Haut ebenso wirken müsse, wie auf Leim selber. *Prechtl* (1838) unterschied die Vorgänge bei der Bereitung des sämischen Leders von denen bei Bereitung des lohgaren: bei ersterem bleibe die Hautfaser unverändert; das Fett fülle die Poren aus und verbinde sich innig mit den Fasern, ähnlich wie dies beim Oelen der Garne und Zeuge geschähe, und halte die ohnehin elastischen Fasern geschmeidig; beim Gerben mit Lohe und Alaun verbinde sich dagegen die fäulnisabhaltende Substanz mit der Faser selbst und mit den in der Haut noch etwa zurückgebliebenen tierischen Säften, so dass dieselben vermöge ihrer chemischen Verbindung ihre Fäulnisfähigkeit verlieren. *Schubarth* (1851) sagte, bei der Lohgerberei nehmen die Häute Gerbsäure, Extraktiv- und Farbstoff auf; der Faserstoff, das Zellgewebe derselben gehe mit der Gerbsäure eine chemische Verbindung ein, weshalb sie mit Wasser nicht mehr Leim geben, und dadurch unterscheide sich Leder von Haut. Auch *Ure*, *Johnson* u. s. w. gaben Erklärungen auf Grund der Annahme chemischer Bindung. *Knapp* dagegen erklärte (1858) diese Ansichten für irrig; er gelangte auf Grund umfassender Untersuchungen, deren Re-

sultate, soweit nötig, später mitgeteilt werden sollen, zu einer völlig anderen Auffassung. Er sagt, Leder sei keine chemische Verbindung von Gerbstoff mit Haut oder Leimsubstanz, sondern bestehe aus mehr oder weniger isolierten Fasern der Bindegewebssubstanz, die durch Zwischenlagerung der verschiedensten Dinge: Gerbstoff, Fett, Salze, Seifen u. s. w., verhindert seien, beim Trocknen zusammen zu kleben. Ebenso wie die pflanzliche und tierische Faser die Eigenschaft besitze, direkt oder unter Mitwirkung der Beizen Farbstoffe aus Lösungen auf sich niederzuschlagen, so zeigen auch die Fasern des Bindegewebes, namentlich in dem durch das „Schwellen“ bewirkten gequollenen Zustande analoges Verhalten gegen die Gerbmaterialien. Sie entziehen dieselben den Lösungen oder saugen sie capillar auf und umkleiden sich mit denselben derartig, dass beim Trocknen kein Zusammenkleben stattfindet und das Leder Geschmeidigkeit besitzt. Und ebenso, wie die Farbstoffe durch geeignete Behandlung den gefärbten Stoffen wieder entzogen werden können, so lässt sich auch aus dem „Leder“ der eigentlich gerbende Stoff, je nach seiner Natur mehr oder weniger leicht, durch geeignete Behandlung wieder entfernen, wobei dann die ursprüngliche „Haut“ zurückbleibt.

Knapp fasst so die verschiedenen Zweige der Gerberei unter allgemeinen physikalischen und chemischen Gesichtspunkten zusammen, und seine Theorie ist wohl als die richtige zu betrachten, besonders wenn beachtet wird, dass eben neben physikalischer Bindung (Einlagerung und Attraktion) auch chemische Bindung der Gerbstoffe nach Art der Bindung der Farbstoffe durch die tierische Faser stattfindet. Die Anwendung derselben auf die verschiedenen Gerbarten soll an passender Stelle eingeschaltet werden.

Vorbereitung der Häute. Die Vorbereitung der Häute weicht für die verschiedenen Gerbmethoden nur wenig von einander ab und soll deshalb gemeinschaftlich besprochen werden. Die vorbereitenden Operationen, die sog. „Wasserarbeiten“ der Gerbereien sind 1. das Einweichen, 2. das Schwellen, 3. das Enthaaren, 4. das Reinigen, Glätten u. s. w.

Einweichen. Die von den unbrauchbaren Teilen befreiten frischen Häute werden zunächst in fliessendes Wasser gehängt, um sie von Blut, Schmutz etc. zu reinigen. Eingesalzene Häute bedürfen hiezu längerer Zeit zum Durchweichen und Ausziehen des Salzes; ebenso bedürfen getrocknete Häute längern Durchweichens, auch mechanischer Behandlung durch Walken u. s. w. (Dass fauliges Wasser hiebei schädlich wirkt etc. ist pag. 91 besprochen). Die Häute sollen schliess-

lich den nötigen Grad von Weichheit zeigen, damit sie richtig verarbeitet werden können; kommen sie ungenügend erweicht in den Kalk, so erhalten sie die erforderliche Weichheit nicht mehr.

Schwellen und Enthaaren. Diese beiden Operationen gehen gleichzeitig vor sich. Durch das Schwellen soll eine Lockerung der Zellgewebesubstanz, in welche die Haarwurzeln eingebettet sind, erreicht werden, damit sich die Haare von der Haut mechanisch trennen lassen. Gleichzeitig wird auch die Epidermis gelockert, so dass sie leicht entfernt werden kann. Die Enthaarung wird vorgenommen, ehe eine vollständige Schwellung der Haut erreicht ist, und dann der Schwellprozess zu Ende geführt. Es sind hauptsächlich folgende Methoden zu unterscheiden:

a) Das Enthaaren durch Schwitzen wird bei frischen Häuten gewöhnlich ohne Anwendung von künstlicher Wärme vorgenommen; es beruht teilweise auf der durch die faule Gährung erzeugten Schwellung, teils auf der Wirkung des bei der Gährung auftretenden Ammoniaks, das als Alkali die Bindegewebesubstanz schwellt und lockert. Die eingeweichten Häute werden hiebei der Länge nach — die Fleischseite nach innen — zusammengeschlagen und ca. 30 bis 40 Stunden in eine Grube oder einen Schwitzkasten gelegt. Es beginnt unter Entwicklung von Ammoniak (und etwas Schwefelammonium) Gährung, die auf einander liegenden Häute erwärmen sich und müssen öfters umgelegt werden. Der Schwerpunkt liegt in der rechtzeitigen Unterbrechung, sobald die zur Enthaarung richtige Lockerung des Zell- und Bindegewebes erreicht ist; wird dieser Punkt überschritten, so wird die Narbe beschädigt und die Haut verliert an Festigkeit. — Im Gegensatze zu dieser Arbeitsmethode ohne künstliche Wärme wird das Schwitzen auch ausgeführt unter Anwendung künstlicher Wärme (Schwitzen in sog. Rauchkammern, Schwitzen im Dampf), ferner als sog. Kaltwasserschwitze (Aufhängen in feucht und gleichmässig kühl gehaltener Luft). „So gefährlich auch die Procedur des Schwitzens ist, so ist sie doch unter den bis jetzt bekannten Enthaarungsmethoden eine der besseren, und zwar deshalb, weil der Fäulnisprozess und die damit verbundene Lockerung des Hautgewebes, in welchem die Haare sitzen, sich von der Aussenseite nach Innen zu fortpflanzt und der Kern der Haut meistens intakt bleibt. Bei allen anderen Enthaarungsmethoden dagegen wird die Lockerung der Haut durch Einwirkung der zum Enthaaren dienenden Agentien, seien es nun Säuren, Alkalien oder Schwefelverbindungen der Alkalien, immer

von der Aasseite aus bewirkt, wobei natürlich die ganze Haut bis zum Sitze der Haarwurzel durchdrungen werden muss“. (*Heinzerling.*)

b) Das Enthaaren mit Sauerbrühe beruht auf der schwellenden Wirkung der Säuren auf Haarwurzel und Oberhaut. Man benutzt zur Gewinnung der Sauerbrühen gebrauchte Lohe, die man in einem Kasten mit Wasser längere Zeit in Berührung lässt. Der erhaltene Auszug, durch Gährung gebildete Essigsäure, Milchsäure etc. enthaltend, dient zur Herstellung der Sauerbäder, von denen in einem Gang 6—8 von immer stärker werdender Konzentration benutzt werden. Die Häute kommen zunächst in das schwächste Bad (1 Teil Sauerbrühe, 6 Teile Wasser), verbleiben darin 1—2 Tage, müssen aber täglich öfters umgeschlagen oder durch Haspel in Bewegung gehalten werden. Dann kommen sie ins zweite, dritte etc. Bad; das letzte Bad enthält Sauerbrühe ohne Wasser. Im Sommer reichen 8 Tage; im Winter bedarf man etwas längerer Zeit.

c) Das Kälken geschieht durch Einweichen der Häute in Kalkmilch in den sog. Kalkgruben oder Aeschern. Auch hier werden Aescher von verschiedener Stärke benutzt, in der Regel drei: Der erste ist der sog. „todte“ Aescher, der infolge öfterer Benutzung nur geringe Alkalinität besitzt: hier verbleiben die Häute je nach Umständen und Dicke 2—8 Tage und werden täglich mindestens zweimal herausgenommen, während der Inhalt der Grube umgerührt wird. Als zweiter Aescher dient eine etwas stärkere Kalkmilch, der dritte Aescher ist am frischesten und enthält den meisten Aetzkalk. Im zweiten und dritten Aescher werden die Häute analog behandelt; sie bleiben im dritten so lange, bis sich die Haare mechanisch eben ablösen lassen; längeres Verbleiben schadet der Haut. Beim Kälken wirkt das Kalkwasser „lösend“ auf das Coriin; mit der Lösung der Intercellularsubstanz geht Lockerung der Fibrillen des Bindegewebes Hand in Hand. Man vermeidet deshalb in Deutschland die Anwendung des Kalkes da, wo es sich um Darstellung eines festen, dichten Leders handelt, und bedient sich des Prozesses nur bei der Oberlederfabrikation und für die Herstellung von leichtem Sohlleder, sog. „Vacheleder“. Zuweilen hat man an Stelle der Gruben sog. „Drehkälken“: Gruben, in der sich eine Achse mit drehbarem Kranze zum Anhängen der Häute befindet; alle 2—3 Stunden erfolgt mehrmalige Umdrehung. — Nachdem die Häute aus dem Aescher genommen und enthaart sind, werden sie gehörig gewaschen und entkalkt, wie gezeigt werden soll.

d) Enthaaren durch chemische Stoffe. Viele chemische Verbindungen wirken energisch lockernd und schwellend auf die Inter-

cellular- und Bindegewebesubstanz ein; sie können deshalb als Enthaarungsmittel verwendet werden. Hieher gehören: Schwefelnatrium, das rasch unter starker Schwellung wirkt und leicht durch Wasser entfernt werden kann; Schwefelcalcium und Calciumsulfhydrat, Sodarückstände und Gaskalk, bei deren Anwendung aber die Haare zerstört werden, so dass bei der nachfolgenden Enthaarung die Grundhaare, Haarwurzeln und Epidermis stehen bleiben und durch eine umständliche Procedur entfernt werden müssen. Verwendung findet auch ein Gemisch von Schwefelarsen (As^2S^3, Opperment) mit Kalk, d. h. thioarsenigs. und arsenigs. Kalk (vgl. pag. 242); ersterer wirkt wie Caciumsulfhydrat, letzterer fäulniswidrig. So werden Zickel- und Lammfelle in einem Bade von Schwefelarsen und Kalk enthaart, oder es wird diese Mischung als Brei auf die Haarseite aufgetragen.

Sind die Häute durch diese verschiedenen Mittel vorbereitet, so folgt zunächst das Enthaaren. Es wird die Haut mit der Fleischseite auf dem „Schabebaum“ ausgebreitet und mit dem „Schabemesser“, einer etwas gebogenen stumpfen Klinge mit beiderseitigem Handgriff, „abgepält“. Hierauf wird mit dem geraden, scharfen „Scheereisen“ die Fleischseite gereinigt und die Fetthaut abgeschnitten; dann wird mit dem „Glätteisen“ die Narbenseite geglättet. Zuletzt findet auf der Narben- und Aasseite noch eine Reinigung mittelst eines runden Messers statt, wobei noch etwa in den Poren der Haut vorhandener Kalk herausgepresst wird, und endlich folgt ein wiederholtes Waschen mit reinem Wasser, bis letzteres klar abläuft. In neuerer Zeit hat man für das Schaben, Glätten, Façongeben etc. Maschinen konstruiert, auf denen diese Arbeiten leichter und rascher ausgeführt werden.

Nachdem die Häute soweit gereinigt sind, werden sie einem weiteren Schwellprozess unterworfen. Die durch Kalk enthaarten Blössen enthalten trotz des Waschens und der mechanischen Reinigung in ihren Poren noch Kalk, der teilweise an Säuren (an Fettsäuren als Kalkseife) gebunden, teilweise frei ist. Der Einfluss dieser Kalkverbindungen auf das Leder ist sehr nachteilig: die unlöslichen Kalkverbindungen, besonders die Kalkseifen, erschweren die Einwirkung des Gerbmaterials; die löslichen Salze und der freie Kalk bedingen Verlust an Gerbstoff. Um nun die Haut zu entkalken, wird sie nach der ältern Methode in ein Bad eingeweicht, das mit Tauben-, Hühner- oder Hundeexcrementen versetzt ist. Wie dies Bad wirkt, ist nicht aufgeklärt. Besser wohl entkalkt und schwellt man gleichzeitig mit säurehaltigen Beizen, den „weissen Schwellbeizen“, aus Gersten-

schrot oder Kleien durch saure Gärung (Milchsäurebildung) erhalten, oder mit „roter Schwellbeize“, der früher besprochenen Sauerbrühe aus gebrauchter Lohe. Auch anorganische Säuren (sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure) hat man empfohlen. Der Zweck des Schwellens ist, die einzelnen Faserstränge des Bindegewebes der Haut, die durch die Intercellularsubstanz zu Bündeln verkittet sind, von einander zu trennen, sie dadurch für die Aufnahme von Gerbstoff zugänglicher zu machen. Die feste, opake Blösse wird hiedurch schlüpfrig und durchscheinend und um das Mehrfache verdickt.

Lohgerberei. Sehen wir nun zu, in welcher Weise die so vorbereitete Haut in Leder übergeführt wird, und betrachten wir zunächst die Loh- oder Rotgerberei, bei der hiezu gerbstoffhaltige, vegetabilische Substanzen benutzt werden, so haben wir zunächst die Grubengerbung und dann die neueren Schnellgerb- und Extractmethoden zu besprechen.

Die althergebrachte saure Grubengerbung, hauptsächlich nur noch in Deutschland verwendet, soll, wenn auch die Fabrikationsdauer eine bedeutend längere ist, ein besseres Fabrikat liefern als das Gerben mit Extrakten oder Lohbrühen. Es werden bei diesem Verfahren die Blössen mit Lohe und Wasser zusammengebracht; durch langsames Lösen wird der Gerbstoff der Lohe entzogen und auf der Faser niedergeschlagen. (Der Name „saure“ Gerbung rührt davon her, dass infolge von Gährung hiebei sich Milchsäure, Essigsäure etc. bildet.) Auf den Boden der ausgemauerten oder mit Holz ausgekleideten Loh- oder Versetzgrube bringt man eine 7—8 cm dicke Schicht gebrauchter Lohe, darauf eine dünne Schicht frischer angefeuchteter Lohe und breitet darüber eine Haut aus. Dann folgt wieder eine Schicht (3—4 cm) Lohe, dann eine Haut u. s. f., bis die Grube bis auf etwa 50 cm vom Rande gefüllt ist. Obenauf bringt man eine dickere Schicht frischer Rinde und dann (als „Hut“) eine 15—20 cm hohe Lage gebrauchter Lohe. Die Grube wird hierauf mit Wasser gefüllt, gedeckt und 6 bis 8 Wochen der Ruhe überlassen. Dieser Gerbstoff reicht nicht hin, die Haut völlig in Leder zu verwandeln; nach Erschöpfung der Lohe wird deshalb die Grube geleert und die alte Lohe entfernt. Die Häute werden in umgekehrter Reihe ganz in derselben Weise mit frischer Lohe in die Grube gesetzt. Nach 4—5 Monaten findet wieder „Versetzen“ der Häute und Ersatz der Lohe statt, was sich nach 6—7 Monaten zum dritten Male wiederholt. Starke Häute werden meist 3mal, seltener 4mal versetzt. Zuerst wendet man anfänglich möglichst fein gemahlene, gerbstoffarme Lohe an, dann folgt etwas gröbere und zuletzt die gröbste,

gerbstoffreichste Lohe. In neuerer Zeit werden die Blössen zunächst einige Wochen in Lohbrühe angegerbt und dann erst in der Grube fertig gemacht.

Statt dieser sauren Grubengerbung wird (besonders im Auslande) in neuerer Zeit die Gerbung mit süsser Lohbrühe oder Extrakten durchgeführt, d. h. der Gerbstoff wird in gelöstem Zustande mit der Haut in Berührung gebracht. Die Aufnahme erfolgt viel rascher und die schwersten Häute können so in etwa 10—12 Monaten völlig durchgegerbt (satt gegerbt) werden. Das Verfahren hat sich besonders in Amerika und England entwickelt, kommt aber auch bei uns mehr in Aufnahme. Empfohlen wurde die Gerbung mit Lohbrühe schon 1794 von *Séguin*, lieferte aber zunächst unbrauchbares Leder. Der Fehler *Séguin's* war, dass er zum Angerben direkt starke Lohbrühe verwendete; es fand durch zu starke Kontraktion der Haut Schliessung der Poren statt, so dass völlige Durchgerbung derselben unmöglich wurde. Jetzt verwendet man zuerst schwächere und erst dann stärkere Brühen. Die Lohe und andere Gerbmaterialien werden bei diesem Verfahren zunächst mit kaltem Wasser extrahiert oder mit Dampf ausgekocht; in der so erhaltenen Lösung werden dann die Häute gegerbt. Man bewegt dazu entweder die Häute in der Gerbbrühe oder bewegt sowohl die Gerbflüssigkeit als die Häute; man beschleunigt das Gerben durch öfteres Auspressen der Häute, gerbt in luftverdünntem Raum oder unter Luftdruck, bezw. hydrostatischem Druck; auch die Anwendung von Elektrizität ist empfohlen worden. Endlich behandelt man die Haut vor dem Gerben mit Chemikalien oder setzt dieselben den Lösungen der Gerbstoffe zu.

Sind die Häute aus den Gruben oder Brühen herausgenommen, so folgt das Zurichten. Beim Zurichten von Sohlleder werden die Häute zunächst aufgehängt und langsam getrocknet, dann werden sie, um sie möglichst dicht und fest zu machen, geklopft oder gewalzt. Dies geschah früher durch Klopfen mit kupfernen Hämmern oder durch Treten mit Holzschuhen, jetzt werden Dampfhämmer und Walzen verwendet. Das Vacheleder wird, nachdem es aus der Grube genommen, auf steinernen Tafeln ausgestossen und die Narbe glatt gemacht, dann werden die Häute mit dem Rücken auf eine Stange genagelt und zum Trocknen aufgehängt. Die noch nicht völlig trockenen Häute werden abgenommen, auf einander gelegt und etwas gepresst; schliesslich werden sie in nicht ganz trockenem Zustande gewalzt. Die Zurichtung und Fertigstellung von Oberleder geschieht in folgender Weise: Die Häute werden gewaschen oder in einer Walk-

trommel gewalkt (zur Entfernung saurer und schleimiger Stoffe) und gespalten (der Länge nach, vom Kopf zum Schwanz); dann werden sie auf einer steinernen Tafel (mit der Aasseite nach unten) ausgereckt, mit einer Bürste und Wasser die Narbe gewaschen, mit dem „Reckeisen“ ausgedrückt und die Narbe glatt gestossen. Hierauf werden sie zum Trocknen aufgehängt und zur Beschleunigung desselben mittelst Pressen oder Centrifugen teilweise ihres Wassers beraubt. Nach dem Pressen müssen die Fasern wieder aufgelockert werden; deshalb werden die Häute entweder eine halbe Stunde lang trocken gewalkt oder mit dem „Krispelholz“, besser mit der Krispelmaschine gekrispelt. (Es werden auch zum Zurichten, dem sog. Pantoffeln, Krispeln und Glasieren des Leders Maschinen verwendet). In noch feuchtem Zustande werden die Häute dann eingefettet: sie werden auf der Narbenseite mit Thran abgerieben, nach 10—12 Stunden wird die Fleischseite mit einer Mischung von Talg und Degras (s. u.) geschmiert. Die geschmierten Häute werden in einer mässig warmen Trockenkammer aufgehängt und die Fette einziehen lassen oder eingewalkt, hierauf auf einer steinernen Tafel gehörig ausgereckt, die Narbe glatt gestossen („auf den Wind machen“), vollständig getrocknet und mit dem „Degrasiereisen“ das darauf hängende Fett entfernt. Nun wird das Fleisch mit dem „Blanchiereisen“ entfernt und die Haut „egalisiert“ und „gepantoffelt“. Das Pantoffeln bezweckt, die beim Zurichten zusammengepressten Fasern wieder zu lockern, der Narbe erhöhten Glanz und gekerbteres Aussehen zu geben; man legt die Leder (mit der Narbenseite nach oben) auf eine Tafel und bearbeitet sie mit dem mit Kork bekleideten „Pantoffelholz“, indem die umgeschlagenen Stellen der Fleischseite hin und her bewegt werden. Nach dem Trocknen wird dem Leder auf der Fleischseite „Glanz“ gegeben; dieser wird bereitet aus Leimgallerte und Seife, mit einem Schwamm aufgetragen und eintrocknen gelassen. Nach dem Trocknen wird mit dem „Glasreck“ oder durch Glättwalzen die Fleischseite geglättet.

Dies die Grundzüge der Lederzurichtung; nach Art der verschiedenen Oberleder werden die Operationen mehr oder weniger modifiziert. Bei Herstellung des „auf die Narbe geschwärzten Oberleders“ handelt es sich darum, noch nicht gefettetes, lohgares Leder auf der Narbenseite zu schwärzen, was durch lösliche Eisensalze (Acetat, Lactat etc.) geschieht: Die Häute werden auf der Narbenseite mit der Eisenschwärze mehrmals ausgerieben, dann zur Hervorbringung eines tiefschwarzen Tones Blauholzabkochung aufgetragen, auf der Narbenseite mit Thran eingeölt, auf der Fleischseite geschmiert und

zum Einziehen des Fettes aufgehängt. Soll gefettetes Leder geschwärzt werden, so ist das auf der Narbe befindliche Fett zu entfernen z. B. mit Soda- oder Ammoniaklösung. Zur Herstellung gewichsten Kalbleders werden von den Häuten, sobald sie aus der Gerbung kommen, Kopf und Extremitäten abgeschnitten, die Felle entfleischt und egalisiert, hierauf mit Wasser gewalkt, auf der Steintafel mit dem „Steinschlicker" zuerst auf der Fleisch-, dann auf der Narbenseite bearbeitet und sorgfältig ausgewaschen; darauf mit dem Reck gereckt und die Narbe glatt gestossen. Nach dieser Behandlung werden sie eine Zeit lang getrocknet, wieder auf die Steintafel gebracht, nochmals mit dem Steinschlicker und dem Recke bearbeitet und schliesslich auf beiden Seiten eingefettet. Sind die Häute eingefettet, so lässt man sie trocknen, degrasiert, blanchiert und pantoffelt; dann folgt das Wichsen mit einer Mischung von Oel, Talg und Kienruss; schliesslich wird „Glanz" gegeben (s. o.) und nach dem Eintrocknen das ganze Fell geglättet und eine Hautleimgallerte ganz dünn aufgetragen.

Zum Schlusse sei noch besprochen die Darstellung von Juchtenleder, Chagrin- und Saffianleder. Als Juchtenleder (richtiger Juftenleder) bezeichnet man ein mit Weiden- oder Pappelrinde gegerbtes, geschmeidiges, wasserdichtes Leder von eigentümlichem Geruch, ursprünglich nur in Russland, jetzt auch in Deutschland, Oesterreich und Frankreich fabriziert. Gute Häute von jungem Rindvieh werden enthaart, gereinigt und in einem Sauerbade geschwellt, dann gegerbt. Die gegerbten Häute werden nach dem Auswaschen in „weisses", „rotes" und „schwarzes" Juchtenleder sortiert. Das weisse Leder wird auf der Narbe mit Birkentheeröl oder Seehundsthran eingerieben und getrocknet. Das rote Leder wird dann mit Alaunlösung abgerieben und die Narbenseite mit rotem Santelholz gefärbt. Beim schwarzen Juchtenleder werden die gewaschenen, nicht getrockneten Häute auf der Narbenseite mit Alaun und Blauholz, mit Eisenschwärze überstrichen und mit Birkentheeröl behandelt. Nach dem Trocknen werden die Häute zugerichtet.

Chagrinleder ist ein lohgares Leder, das sich durch eigentümliche Erhöhungen auf der Narbenseite auszeichnet; stammt aus dem Orient und Russland. Die Rückenstücke von Esels- und Rosshäuten werden enthaart und stark geschwellt, mit der Fleischseite nach unten in einen Rahmen gespannt und mit den harten, eckigen Samen von Chenopodium album bestreut. Dann wird die Haut mit einem Filze bedeckt und so lange getrocknet, bis sie hart und spröde geworden sind. Nach dem Trocknen erscheinen die Häute mit Grübchen und Er-

höhungen bedeckt, die beim Schaben gleichmässig hervortreten. Vor dem Gerben werden sie durch Schaben mit einem scharfen Messer so lange behandelt, bis die Erhöhungen nicht mehr sichtbar sind, dann in Wasser geschwellt; die anfangs tiefer liegenden, aber dichteren Hautstellen schwellen mehr, heben sich heraus und bringen die kleinen Warzen hervor, die dem Chagrin sein charakteristisches Aussehen geben. Die Blössen werden meist in saurer Schwellbeize und später in Lohe, aber auch mit Alaun und Kochsalz gegerbt. Imitationen von Chagrin werden durch Pressen gegerbter Häute zwischen gravierten Platten erzeugt. — Als Saffian oder Maroquin (auch Corduan) bezeichnet ein meist mit Sumach gegerbtes, auf der Narbenseite gefärbtes Leder, ursprünglich im Orient fabriziert. Zur Darstellung werden die Häute gewaschen, in einem Kleienbade geweicht, gekälkt, entkalkt und dann mit Sumachbrühe gegerbt. Das Färben geschieht in neuerer Zeit meist mit Anilinfarben; beim roten Saffian werden die Felle vor dem Gerben mit Zinnchlorür (auch Weinstein, Alaun) und Chochenille gefärbt. Die Saffiane kommen mit geglätteter Narbe oder mit kreuzweisen kleinen Riefen (maschinell) versehen in den Handel.

Mineralgerberei. Hier haben wir zu besprechen die Alaun-, Eisen- und Chromgerberei. Nehmen wir zunächst die Alaun- oder Weissgerberei. Bei dieser werden als Gerbmaterialien Alaun (schwefels. Thonerde) und Kochsalz verwendet; die Gerbung verläuft sehr rasch und dauert höchstens drei Wochen. Die Leder werden meist von Sattlern und Riemern verwendet; erzeugt werden sie nach verschiedenen Methoden, die man als gemeine Weissgerberei, ungarische Gerberei, Glacé- und Kalbkidgerberei, Pelzgerberei unterscheidet.

Die Vorgänge bei der gemeinen und ungarischen Weissgerberei werden nach Untersuchungen von *Knapp* und *Reimer* von *Reimer* folgendermassen erklärt: „Die Wirkung des Alauns ist eine mehrfache; er wirkt in chemischem Sinne als Säure und erhält die saure Reaktion im Innern der Haut aufrecht. Er wirkt ferner als Gerbstoff und schlägt eine Thonerdeverbindung auf die Haut nieder; er wirkt endlich durch seine abstringierenden und fäulnisswidrigen Eigenschaften. Die Wirkung als Säure ist nur im chemischen Sinne zu verstehen; die sichtbare Einwirkung (d. h. die lösende und quellende Wirkung auf das Hautgewebe) unterbleibt durch die vorwiegend adstringierenden Eigenschaften. Die auf der Haut fixierte Thonerdeverbindung ist unter verschiedenen Verhältnissen verschiedener Art; es wird neutrale schwefelsaure Thonerde absorbiert; bei vollständiger Ab-

wesenheit von Kalk und bei Gegenwart von organischen Säuren und mässigem Ueberschuss an Chlornatrium. Die Verbindung ist schwach basischer Natur unter denselben Bedingungen bei grösserem Ueberschuss an Chlornatrium, und ferner bei Gegenwart von geringer Menge Kalk. Die Thonerdeverbindung ist um so basischer, je grösser der noch in der Haut verbleibende Gehalt an Kalk ist, und je mehr Ueberschuss an Chlornatrium vorhanden ist. Je mehr basische Thonerdesalze auf der Haut niedergeschlagen werden, um so grösser muss die Menge freier Schwefelsäure in der Gerbbrühe sein. Das Kochsalz wirkt als die die Endosmose befördernde Substanz; es befördert die Ausscheidung der an dem Gerbprozess nicht teilnehmenden Verbindungen, wie: schwefelsaures Kali und frei werdende Schwefelsäure, ebenso führt es den gelösten schwefelsauren Kalk rasch aus dem Innern der Haut, und verhindert so deren nachteilige Einwirkungen. Es wirkt als Gerbmittel durch Fällung des Coriins, wird von diesem fixiert und versetzt die durch Säuren geschwellten Fasern in natürlichen Zustand. Es hebt jeden Einfluss vorhandener und sich bildender freier Säure auf die Faser auf". Die Thonerde wird von der Faser nicht so fest gebunden, als Gerbsäure; durch Wasser, besonders beim Kochen, wird aus dem Leder Haut zurückgebildet und entsteht schliesslich Leim.

Die gemeine Weissgerberei verarbeitet meist Schaf- und Hammelfelle; die Häute kommen in geschorenem Zustande oder mit der Wolle zum Gerber. Sie werden zunächst gründlich gereinigt; die mit der Wolle noch versehenen werden auf der Fleischseite mit Kalk bestrichen, dann je zwei mit der Fleischseite zusammen gelegt und in einem Behälter unter öfterem Umlegen aufbewahrt. Ist Lockerung der Wolle erreicht, so spült man den Kalk ab und rauft die Haare aus. Die Häute werden nun entkalkt, zuletzt in einer Sauerbeize, und hierauf in eine Alaun- und Kochsalzbrühe gebracht. Das Verhältnis von Alaun zu Kochsalz schwankt in der Brühe von 1 zu $\frac{1}{5}$ bis 1 zu $1\frac{1}{3}$; man rechnet auf 100 Felle meist 6—8 kg Alaun nebst der erforderlichen Kochsalzmenge in circa 50 kg Wasser gelöst. (Auch schwefels. Thonerde wird verwendet; vorgeschlagen ist essigs. Thonerde.) Die Häute werden durch die Brühe gezogen oder in derselben geknetet, dann zusammengeschlagen und nach ca. 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt. Beim Trocknen schrumpfen die Fasern zusammen, das Leder erscheint steif, doch sind die einzelnen Fibrillen nicht mehr fest zusammengeklebt. Durch mechanische Bearbeitung, Recken, Dehnen und Stollen (mittelst eines halbmondförmigen, etwas zugeschärften, nicht schneidenden Eisens) werden die Häute geschmeidig

gemacht, mit dem Schlichtmonde auf der Fleischseite beschnitten und nach dem Trocknen mit Bimsstein abgerieben, „ponciert“, um ihnen auf der Fleischseite ein schönes, gleichmässiges Aussehen zu geben.

Die ungarische Weissgerberei verarbeitet Pferde-, Kuh- und Ochsenhäute auf Riemenleder; wird seit lange in Ungarn betrieben. Verwendet werden grüne, frische Häute; sie werden gereinigt, auf der Aasseite abgefleischt, dann auf dem Bock durch Scheeren von den Haaren befreit. Nun kommen sie in Wasser und, wenn das Blut entfernt ist, in die lauwarme Alaun- und Kochsalzlösung. Man rechnet auf eine Haut etwa 3 kg Alaun, 1,75 kg Kochsalz und 30 l Wasser; diese Quantität wird einer schon gebrauchten Alaunlösung beim Einbringen frischer Häute zugesetzt. Sie werden in mehreren Brühen immer heisser gewalkt und bleiben dann in gebrauchter Brühe 8—10 Tage (im Winter 1—2 Monate) liegen. Man walkt schliesslich nochmals, lässt einige Tage liegen und hängt dann auf, bis die Häute nahezu trocken sind. In diesem Zustande werden die Häute durch Treten weich gemacht und mit Talg eingeschmiert, schliesslich zugerichtet.

Die aus Frankreich stammende Glacégerberei (für Handschuhe) erfolgt in einer „Nahrung“ aus Alaun, Kochsalz, Eidotter und Mehl; ähnlich, nur minder sorgfältig, wird Kalbkid (für Schuhe) gegerbt. Die Wirkungsweise der „Nahrung“ ist nach *Knapp* folgende: „Das Eigelb ist wirksam durch seinen Eiweiss- und Oelgehalt; Eiweiss wird von Alaun gefällt und der voluminöse Niederschlag von der Haut gern aufgenommen. Ebenso nimmt die Haut Fette auf. Der Vorteil des Eigelbes gegenüber einer künstlichen Mischung von Eiweiss und Fett beruht darauf, dass sich das Fett in dem Eiweiss im Zustande höchster Verteilung befindet. Es kommt ihm kein besonderer Vorzug gegen andere Oele zu. Wenn man diese auf kunstgerechte Weise zu einer Emulsion mischt, so wirken sie ebenso. Die verschiedensten Oele, im Zustande einer Emulsion angewendet, geben stets das gleiche Resultat. Die mangelhaften Erfolge, welche man bisher in der Praxis damit erzielte, sind nur der wenig sachgemässen Behandlung zuzuschreiben. Die Wirkung des Fettes in dem Eigelb besteht hauptsächlich darin, den durch Alaun und Kochsalz gegerbten Fasern eine eigentümliche Schlüpfrigkeit zu geben und dadurch die Dehnbarkeit des Leders zu begünstigen. Das in dem Eigelb enthaltene Eiweiss wird, sobald es mit Alaun zusammenkommt, gefällt und bildet einen fein verteilten Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Das Hautgewebe hat nun, wie *Knapp* nachwies, die Eigenschaft, nicht allein gelöste Körper, sondern auch fein verteilte, amorphe Nieder-

schläge aufzunehmen und auf sich niederzuschlagen, sobald es in Flüssigkeiten, in denen solche Niederschläge enthalten sind, bearbeitet wird. Nicht allein die Thonerdeeiweissverbindungen, sondern auch ähnliche fein verteilte Niederschläge, wie Thonerdecaseïn (erhalten durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung von Caseïn mit Alaun) oder Thonerde- und Eisenoxydseifen werden von der Haut aufgenommen, wenn man die Blössen in Flüssigkeiten bearbeitet, worin erstere sich als zarte flockige Niederschläge befinden. Um das Zusammenkleben der Niederschläge zu verhüten und das Einwalken der Niederschläge in die Blössen zu befördern, schlug *Knapp* die Verwendung von fein geschlämmtem Thon vor. Das Mehl, welches als Zusatz zu der Nahrung in der Glacégerberei angewendet wird, enthält neben Stärkemehl Eiweiss- und Klebersubstanzen. Die Kleber- und Eiweisssubstanzen bilden mit der Thonerde des Alauns, wie das Eiweiss des Eigelbs, einen Niederschlag, der von der Haut aufgenommen wird; die Stärke des Mehls ist dabei völlig indifferent; keine Spur derselben wird von der Haut aufgenommen; sie dient nur dazu, die kleinsten Teilchen des Eiweissniederschlages (durch Zwischenlagerung) vor dem Zusammenkleben zu schützen; sie spielt ganz dieselbe Rolle, wie oben angegeben, der Thon. *Knapp* macht am Schlusse seiner Untersuchung folgende Schlüsse über die Wirkung der Nahrung in der Glacégerberei: Der Alaun wirkt als solcher, ohne Umsetzen mit Kochsalz; er bereitet die Haut zur Aufnahme der übrigen Stoffe vor. Das Kochsalz beschleunigt seine Aufnahme. Die garmachenden Mittel sind Kleberbestandteile mit Thonerde verbunden, sowie das Fett. Diese bewirken das Aufgehen und die zarte Beschaffenheit der Haut; erhöhte Temperatur ist nicht notwendig". (*Heinzerling.*)

Für Glacéleder verwendet man junge Ziegen-, auch Schaffelle. Nachdem die Felle (in eisenfreiem Wasser und bei völligem Ausschluss von Eisen) von Blut und Schmutz befreit sind, kommen sie in den Kalkäscher, bis die Haare eben entfernt werden können. Man befördert das Loslösen der Haare durch kräftige Bearbeitung und Maceration im Sauerbade. Die Sauerschwellbeize besteht aus einer gährenden Kleienbeize; sie dient wesentlich dazu, den Kalk vollständig aus der Haut zu entfernen. Aus der Schwellbeize genommen, werden die Häute gewaschen und kommen dann in die „Nahrung". Diese wird in folgender Weise hergestellt: Für je 100 Felle nimmt man die Dotter von 50 Eiern, setzt dazu 5 kg feines Weizenmehl und soviel lauwarme Alaunbrühe (10 T. Alaun, 4 T. Kochsalz, 60 T. Wasser), dass die Masse nach dem Kneten einen dünnen Brei von Honigkonsistenz bildet; dieser

Brei wird durchs Sieb getrieben. Die Felle werden in der lauwarmen Mischung geknetet und bewegt, bis die ganze flüssige Masse aufgesaugt ist. Sie werden hierauf tüchtig gereckt, bleiben 24 Stunden zusammengerollt liegen und werden dann getrocknet. Nach dem Trocknen werden sie mit Wasser, das etwas Carbolsäure enthält, befeuchtet und solange gestollt, bis sie die gewünschte Geschmeidigkeit erlangt haben, dann noch, um der Narbe Glanz zu verleihen, auf Appreturwalzen geglättet. Gefärbt wird das Handschuhleder meist nur auf der Narbenseite (mit Farbholzlösungen und Anilinfarbstoffen). (Felle mit beschädigter Narbenseite liefern, auf der Fleischseite zugerichtet, das Leder für dänische Handschuhe). — Kalkkidleder wird ebenso in der Nahrung gegerbt; man verwendet ausgesuchte leichte Kalbfelle. Nach dem Gerben wird das Leder mit Blauholzabkochung geschwärzt, mit einer Emulsion von Wachs und Talg in Seifenlösung bestrichen und gebügelt.

Die Pelzgerberei hat nur den Zweck, bei Pelzen und Rauchwaren die Haut geschmeidig und haltbar zu machen, während natürlich die Haare oder die Wolle geschont werden müssen. Es wird die Fetthaut entfernt, die Haut gereinigt, die Fleischseite mit Mehl oder Gerstenschrot bestreut; dann taucht man die mit der Fleischseite nach innen zusammengerollten Felle in eine Kochsalzlösung und lässt sie darin liegen. Nach 24 Stunden werden die Felle herausgenommen, mit der Wollseite nach innen gerollt und bleiben unter öfterem Umsetzen einige Tage liegen; schliesslich werden sie gereinigt und getrocknet. Das zwischen den Hautfasern in halbgelöstem Zustande befindliche Coriin wird bei dieser Gerbung durch das Kochsalz gefällt und diese Fällung durch die bei der Gährung sich bildenden organischen Säuren begünstigt.

Ist schon hier der Gerbeprozess sehr einfach, so ist — was hier eingeschaltet werden mag — das aus Esels-, Schweinshäuten und Kalbfellen hergestellte Pergament überhaupt kein Leder mehr, sondern nur getrocknete Blösse. Es werden die Blössen mit Bimsstein und Kreidebrei abgerieben und in aufgespanntem Zustande getrocknet. Da Pergament nicht gegerbt ist, geht es feucht in Fäulnis über. Bezüglich des vegetabilischen Pergamentes vgl. pag. 660.

Zur Mineralgerberei gehört auch die Fabrikation der Eisen- und Chromleder; diese Arbeitsweise wird angestrebt, um Unabhängigkeit von Lohe und Gerberrinde zu erreichen und doch haltbare Leder zu erzielen. Schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts versuchte man mineralische Salze, namentlich Eisensalze zu ver-

wenden; *Ashton* nahm 1794 ein Patent auf Gerbung von Häuten mittelst Eisensalzen. In neuerer Zeit hat besonders *Knapp* der Eisengerberei seine Aufmerksamkeit gewidmet; seine im Jahre 1892 mitgeteilten Studien erstrecken sich auf über 30 Jahre. Er kam zunächst zur Verwendung von basischem Ferrisulfat, dann, da er dessen Mängel für praktische Zwecke erkannte, auf Verbindungen von organischen Säuren, z. B. Eisenseifen (auch Thonerde- und Manganseifen), schliesslich auf die Verwendung von Blut und Urin, bezw. der durch Fällen derselben mit Eisensalzen erhaltenen fein verteilten Niederschläge. Letztere Verfahren scheinen sich besser zu bewähren. — Gerbung mit chroms. Salzen und Chromalaun hat *Heinzerling* durchgearbeitet; auch diese Verfahren dürften sich schliesslich bewähren.

Oelgerberei. Bei der Oel- oder Sämischgerberei wird ohne Anwendung adstringierend wirkender Gerbstoffe die gereinigte Blösse durch mechanisches Einwalken von Fett in Leder verwandelt. „Das auf diese Weise zwischen die Bindegewebefaser und auf dieselbe gebrachte Fett verhindert das Zusammenkleben der einzelnen Fibrillen und erhält die Faser geschmeidig. Das in die Haut eingedrungene Fett wird wahrscheinlich durch einen Oxydationsprozess chemisch verändert, wodurch es in verdünnten Alkalien schwerer löslich wird und auf der Faser fester haftet. Die Veränderungen, welche die Fette hiebei erfahren, sind noch nicht näher erforscht; wahrscheinlich ist, dass die neutralen Fette durch die bei der Sämischgerberei vorkommenden Gährungs- und nachfolgenden Oxydationsprozesse in Glycerin und Fettsäuren gespalten und letztere dann in andere, noch nicht näher bekannte Verbindungen übergeführt werden. Die in die Haut mechanisch eingewalkten und durch Oxydation chemisch veränderten Fette haften so fest auf der Haut, dass sie durch Waschen nicht vollständig entfernbar sind. Die Vereinigung der Bestandteile ist der Art, dass das Bindegewebe in dieser Form selbst der Einwirkung von kochendem Wasser widersteht und äusserst schwierig in Leim zu verwandeln ist. Von Fetten verwendet man meistens die nicht trocknenden Oele, hauptsächlich Thran oder Baumöl. Die trocknenden Oele liefern ein mangelhaftes Produkt, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass dieselben bei der Oxydation verharzen oder zu einer festen kautschukähnlichen Masse eintrocknen.“ (*Heinzerling.*)

Die Vorbereitung der Häute erfolgt wie bei der Weissgerberei. Die Häute werden entwässert, gekalkt, enthaart; beim Enthaaren wird aber die Narbe nicht geschont, sondern abgestossen. Die Häute kommen

dann nochmals in Kalkwasser und werden von den Fleischteilen befreit und zur Entkalkung und Schwellung in die etwas warme Kleienbeize gebracht. Nach 2—3 Tagen werden sie gewaschen, etwas ausgerungen, mit der Narbenseite nach oben auf einen Tisch gebreitet und mit Thran oder Baumöl bestrichen; das Fett wird mit der flachen Hand eingerieben. Die Felle werden nun gewalkt, wieder geölt, wieder gewalkt u. s. f., bis sie kein Fett mehr aufnehmen. Sie werden dann aufgehängt, um einen Teil des Wassers zu verdunsten und das Eindringen des Fettes zu beschleunigen („Anrauschen"). Dann legt man die Felle in einer Wärmekammer zu einem Haufen zusammen und lässt sie einige Zeit liegen, damit durch Schwellung und Gährung das Fett noch besser eindringe und zersetzt werde; die Temperatur darf dabei nicht zu hoch steigen. Sind die Fasern so weit möglich mit Fett umgeben und durchtränkt, so wird das überschüssige Fett durch Waschen in einer lauwarmen Potasche- oder Sodabrühe entfernt. (Die hier abfallende Fettemulsion ist das mehrmals schon erwähnte Degras, auch „Weissbrühe" genannt). Zugerichtet wird das Leder dann durch Stollen, Schichten, Trocknen, Glätten und Abreiben mit Bimsstein, zuweilen auch — da das Leder gelblich erhalten wird — durch Bleichen. Das sämischgare Leder (Chamoisleder) ist weich und wellig (da die Narbenseite entfernt ist, auf beiden Seiten); es ist nicht wasserdicht, verträgt dagegen Waschen mit Seifenwasser. Während es früher viel zu Kleidungsstücken verwendet wurde, beschränkt sich jetzt seine Anwendung auf Handschuhe, Portefeuillewaren, Bandagen etc. Zum Schlusse sei noch angeführt, dass man, anscheinend mit gutem Erfolge, versucht hat, Türkischrotöl (s. pag. 615, 1035) zur Gerbung zu verwenden. — Crownleder (fettgare Leder) werden durch einfaches Tränken der Blösse mit Fett oder Talg hergestellt.

Kautschuk und Guttapercha. Als Anhang noch einige Worte über Kautschuk und Guttapercha. Als Kautschuk (Federharz, Gummi elasticum) bezeichnet man das aus dem Milchsafte von Artocarpeen, Apocyneen, Euphorbiaceen etc. gewonnene Gemenge von Polyterpenen, das aus Südamerika, Westindien, Ostindien und Afrika zu uns kommt. Zu seiner Gewinnung sammelt man den aus den verletzten Stämmen ausfliessenden Milchsaft, streicht ihn auf Thonformen oder Brettern aus und trocknet ihn im Rauche. Er ist farblos bis schwarz, sehr elastisch, besitzt schwachen Geruch, hat das spez. Gew. 0,92—0,96; leitet die Elektrizität nicht. Er quillt in Alkohol auf, noch stärker (bis zu scheinbar völliger Lösung) in Terpentinöl, Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 125 ^{0} und wird

theerig. An der Luft oxydiert er sich allmählich, wird unelastisch und spröde. Findet direkt Verwendung als Radirgummi, zur Herstellung von Bändern, Platten, Schnüren, Röhren etc. Kautschuk nimmt geschmolzenen Schwefel auf (in 2—3 Stunden ca. 10—15 %) und verwandelt sich, stärker erhitzt, dann in sog. vulkanisierten Kautschuk; er erhält dabei eine (bis zu 100 °) gleich bleibende Elastizität. 2—3 % des Schwefels sind fester gebunden; der Rest bleibt mechanisch beigemengt und muss mechanisch oder chemisch entfernt werden, wenn der Kautschuk nicht hart und spröde werden soll. Durch Erhitzen mit mehr Schwefel auf 120—150 ° geht er in hornisierten Kautschuk (Hartgummi, Ebonit, Vulcanit) über, eine hornartige Masse, die zur Herstellung von Kämmen, Federhaltern u. s. w., auch von chemischen Apparaten, Säurepumpen u. s. w. dient.

Zu seiner Verarbeitung wird Rohkautschuk in warmem Wasser erweicht und durch Walzen zerrissen; durch auffliessendes kaltes Wasser werden die so bloss gelegten Verunreinigungen weggeschwemmt. Dieser gereinigte Kautschuk wird durch eine Knetmaschine, den „Masticator", zu kompakten Massen vereinigt, in Blöcke gepresst und dann in Platten („Patentplatten") geschnitten. Oder man kann den Kautschuk lösen, ohne oder mit Zusatz von Schwefel, und durch Verdunsten der Lösung Platten herstellen. Auch formt man Platten durch Kneten zwischen erwärmten Walzen und Ziehen dieser plastischen, eventuell mit Schwefel und andern Zusätzen (Bleiweiss, Zinkweiss, Schwefelantimon etc.) versetzten plastischen Masse zwischen Kalanderwalzen. Patentplatten vulkanisiert man auch durch Eintauchen in eine Mischung von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff. Aus den Platten werden dann mechanisch (durch Ausschneiden, Aufeinanderbügeln etc.) die geformten Artikel hergestellt; Schläuche und Schnüre werden auch auf Maschinen gepresst. Zur Erzeugung von Kautschukwaren mit Stoffeinlagen und von gummierten Stoffen wird Kautschuk oder Kautschukmischung gelöst und aufgetragen; diese gestrichenen Stoffe werden, eventuell nach Vulkanisierung, direkt verarbeitet, auch zwischen oder auf Kautschukplatten gebettet und dann verarbeitet.

Guttapercha (plastisches Gummi) ist der eingetrocknete Milchsaft von Isonandra Gutta, durch Anzapfen der Bäume in Malacca, Borneo etc. gewonnen. Sie ist ein Gemenge von sauerstoffhaltigen Harzen (Oxydationsprodukten von Terpenen). Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig elastisch, wenig dehnbar, zäh und steif; bei 50 ° wird sie weich, bei 60—70 ° leicht knetbar, formbar und schweissbar. Ist in Alkohol unlöslich, löslich in warmem Terpentinöl, Chloroform,

Schwefelkohlenstoff; schwillt in Aether auf. Sie ist ein guter Isolator für Elektrizität. Reinigung und Verarbeitung erfolgt wie bei Kautschuk. Wird zu Pumpen, Liederungen, Schläuchen, Spritzen u. s. w. verwendet; ihre Anwendung in der Galvanoplastik ist pag. 279 besprochen. Hauptsächlich findet sie Verwendung als Nichtleiter zum Ueberziehen von Telegraphendrähten in unterirdischen und unterseeischen Kabeln.

Balata (von Sapota Mülleri) ist der Guttapercha ähnlich. — Celluloid, Ersatz für Hartgummi, wurde bereits früher (vgl. pag. 886) erwähnt.

Litteratur: *Heinzerling*, Grundzüge der Lederbereitung. (*Bolley!*) — *Knapp*, Mineralgerbung mit Metallsalzen. (*Bolley*, N. F.) — *Heinzerling*, Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaren, sowie des Celluloids und der wasserdichten Gewebe. (*Bolley.*)

Register.

A.

Aasseite 1123.
Abbinden 309, 318.
Abbrand 153.
Abdampfen 443.
Abel's Prober 986.
Abfallstoffe, menschliche 94.
Abfallwärme, Ausnutzung 52.
Abgasen 655.
Abietinsäure 632.
Abläutern 784.
Abliegen 120.
Ablöschen 157.
Abmaischen 781.
Abnutschen 721.
Abpälen 1131,
Abraumsalze 477.
Abrichtelauge 633.
Abrussen 1117.
Abschrecken 153, 332.
Absorber 459.
Absorptionseismaschinen 104.
Abstehen 367, 369.
Abstich 147.
Abstrich 210, 213.
Absüssen 697.
Abtreiben 213,
Abwässer 94, 95.
Abzug 214.
Acenaphten, Acenaphtylen 1014.
Acetate 952.
Acetinblau 1069.
Acetindruck 1069.
Aceton 951.
Acetylen 938.
Acetylzahl 628.
Achroodextrin 664, 776.
Achromatische Linsen 371.
Achtelsystem 216.
Ackerdoppen 1126.
Acridinfarbstoffe 1077.
Acridingelb 1079.
Acridinorange 1079.
Acridinrot 1079.
Adeps lanae 618.
Admonter 285.
Adoucieren 154.
Aegyptisch Blau 286.
Aescher 592, 1130.
Aetherzahl 627.
Aethylenblau 1059.
Aethylgrün 1049.
Aetzbeizen 1119.
Aetzen der Metalle 280.
Aetzen des Glases 385.
Aetzgrund 280.
Aetzkali 477.
Aetzkalk 304.
Aetznatron 440.
Affination 229.
Agar-Agar 597.
Aichmetall 271.
Ailanthusseide 1102.
Aires 437.
Akazienrinde 1125.
Alabaster 320.
Alabasterglas 383.
Alaun 294, 295, konzentrierter 294, römischer 294, kubischer 294, 295, neutraler 295.
Alaunerde 295.
Alaunfels 295.
Alaungerberei 1136.
Alaunmehl 294, 296.
Alaunschiefer 295, 966.
Alaunstein 295.
Alaunthon 326.
Albertiöfen 234.
Albocarbonlampen 78.
Albolith 319.
Albright's App. 586.
Albumin 646, 668.
Albumindruck 1118.
Alcaraza 103, 341.
Ale 798.
Alfenide 272.
Algarobilla 1126.
Alicantesoda 431.
Alizarin 1033.
Alizarinblau 1038.
Alizarinblaugrün 1038.
Alizarinbordeaux 1037.
Alizarinbraun 1037.
Alizarincyanin 1037.
Alizaringelb 1028, 1081, 1082.
Alizaringrün 1038.
Alizarinindigblau 1038.
Alizarinorange 1038.
Alizarinschwarz 1033.
Alkaliakte 499.
Alkaliblau 1051.
Alkalibleiglas 352.
Alkalien, elektrolyt. Darst. 536.
Alkalikalkglas 350,
Alkanna 1088.
Alkohol 800.
Alkoholgährung 741.
Alkokolometrie 806.
Allonge 198.
Alpacca 272, 1103.
Alquifoux 331.
Alsberge's Verf. 535.
Altbacken 865.
Altdeutsche Geschirre 347.
Aludel 234.
Aludelofen 233.
Alum cake 296.
Aluminium 249, 262.
Aluminiumbronze 263, 265, 271.
Aluminiumchlorid 295.
Aluminiumhypochlorit 295, 518.
Aluminiummessing 271.

Aluminiumnitrat 295.
Aluminiumrhodanid 295, 602.
Aluminiumsulfat 294, 295, 296.
Aluminiumthiosulfat 295.
Alunit 295.
Amalgamation 218, 225, 259.
Amalgame 274.
Amaranth 1027.
Amidoazofarbstoffe 1024.
Amidon grillé 674.
Ammoniak 602, 610. Wiedergewinnung 461.
Ammoniakalaun 294.
Ammoniakeismaschinen 104.
Ammoniakreinigung 925.
Ammoniaksoda 432, 456, 468.
Ammoniakwasser 604.
Ammonit 901.
Ammoniumcarbonat 603.
Ammoniumphosphat 571.
Ammoniumsulfat 575, 603, 610.
Amygdalin 728, 825.
Amylacetatlampe 82.
Amylalkohol 844.
Amyloin 774.
Amylum 662.
André's Verf. 262.
Andreaskreuz 144.
Ang-Quac 1088.
Anhydrit 478.
Anilin 1007.
Anilinblau 1051.
Anilinöle 1007.
Anilinrot 1050.
Anilinschwarz 1075.
Animalisieren 1109.
Anlassen 154, 157.
Anlasshärte 157.
Anlaufen 346.
Anlauffarben 158.
Annaline 321, 656.
Annatto 1094.
Anrauschen 1142.
Anreichern 215.
Ansatzhefe 822.
Anschwänzen 779.
Ansieden 277.
Anstellen 792.
Anthracen 1000.
Anthracenblau 1037.
Anthracenbraun 1037.
Anthracenfarbstoffe 1033.
Anthracengelb 1082.
Anthracenöl 997, 999.
Anthrachinon 1033.
Anthracit 19.
Anthragallol 1037.
Anthralignite 24.
Anthrapurpurin 1036.
Antichlor 403, 659.
Antikes Glas 351.
Antimon 237, 261.
Antimonabstrich 210.
Antimonbeizen 291, 1115.
Antimonblende 237.
Antimonblüte 237.
Antimonfahlerz 211, 237.
Antimonfluorür 291.
Antimonglas 240.
Antimonium crudum 237.
Antimonpräparate 290.
Antimonsilber 211.
Antimonstern 238.
Antimonweiss 290.
Antimonzinnober 290.
Anziehen 309.
Appert's Methode 867, 868, 869.
Appolt's Ofen 941.
Appretieren 1119.
Aragonit 304.
Araxessoda 431.
Argandbrenner 78.
Argentan 272.
Argentin 283.
Armblei 213, 217.
Armschaum 217.
Armstein 187.
Arnaudon's Grün 293.
Arrak 801.
Arrastraamalgation 218.
Arrowroot 673.
Arsen 241.
Arsenabstrich 210.
Arsenblüte 242.
Arsenglas 243.
Arsenige Säure 243. Regeneration 244.
Arsenik 242.
Arsenikalien 241.
Arsenikalkies 242.
Arsenkies 241.
Arsenpräparate 291.
Arsensäure 291,
Arsensäureverfahren 1050.
Arsensilber 211.
Asbest 496.
Ascharit 479.
Aschenfall 40.
Asparagin 685.
Asphalt 960, 974, 988, 999.
Asphaltkalk 960.
Asphaltkitt 988.
Asphaltsandstein 960.
Astatki 48, 985.
Astrakanit 478.
Atacamit 181.
Atkins-Applegarth-Verf. 540.
Atmosphäre, alte; neue 99.
Attenuation 795.
Auer's Glühlicht 79.
Aufbereitung 119.
Aufbrechen 162.
Aufgussverf. 780.
Aufhackmaschine 779.
Aufkräusen 795.
Auflösungsnaphta 1000.
Aufpoltern 634.
Aufschliessen 568.
Aufschmeissen 634.
Aufstechen 166.
Auftreibeisen; Auftreibofen 382.
Augustinprozess 222.
Auramin 1040.
Aurantia 1020.
Aurin 1052.
Aurotin 1054.
Ausarbeiten 369.
Ausfuhrprämie 682.
Auslaugen 440.
Aussaigern 236.
Aussalzen 633.
Ausscheidung 718.
Ausschlageklein 119.
Ausschmelzen 619.
Aussommern 331.
Austernschalen 304.
Auswintern 331.
Auswirken 431, 860.
Auswittern 310.
Auxochrom 1015.
Aventuringlas 374.
Avignonkörner 1003.
Avivieren 1115.
Azarin S 1024.
Azinfarbstoffe 1064.
Azocarmin 1070.
Azofarbstoffe 1020.
Azofuchsin 1028.
Azogrün 1044.
Azolitmin 1094.
Azophenin 1068.
Azorubin 1027.
Azoschwarz 1029.
Azulin 1053.
Azurin 1075.

B.

B-Pulver 903.
Bablah 1126.
Bacillen 747.
Back 657.

Backkohlen 22.
Backmehl 861.
Backofen 861.
Backpulver 861.
Bacterien 730, 747.
Bäckerei 857.
Bäckerhefe 858.
Bäckerofen 39.
Bähen 956.
Bäuchen 1106.
Bagasse 725.
Bakerguano 567.
Balata 1144.
Balling 787.
Ballistit 904, 905.
Bang-Ruffin-Verf. 848.
Barilla 431.
Barockperlen 385.
Barthel 872.
Barytsaccharate 717.
Barytverbindungen 322.
Barytweiss 322.
Baryumchromat 293.
Baryumsuperoxyd 114.
Basische Steine 173, 344.
Basischer Prozess 172.
Basler Blau 1070.
Bassiaöl 615.
Bast 1103.
Bastose 1107.
Bastseife 1104, 1115.
Bauch 146.
Baumwachs 618.
Baumwolle 1105.
Baumwollfarbstoffe 1115.
Baumwollpapier 653.
Baumwollsamenöl 615, 636.
Bauxit 295, 297.
Becherglas 380.
Becken 833.
Beerwein 758.
Befrorenes Glas 385.
Begiessen 342.
Beinglas 383.
Beinschwarz 578.
Beizen 279, 953, 1114, 1115.
Beleuchtung 71. Vergleich der Beleuchtungsarten 87. Lichtmessung 82.
Belgischer Prozess 198.
Bellit 901.
Belttheorie 965.
Bengalische Hausenblase 597.
Benzalchlorid 1009.
Benzaldehyd 1009.
Benzidin 1008, 1012.
Benzidinfarbstoffe 1030.
Benzin 974, 975, 982, 983.
Benzoflavin 1080.
Benzol 1003.
Benzopurpurin 1031.
Benzotrichlorid 1009.
Benzylchlorid 1009.
Berberin 1088.
Bergblau 286.
Berggold 225.
Berggrün 285.
Bergpech 988.
Bergteer 960.
Bergwerksgelatine 897.
Bergwerkspulver 901.
Bergzinnerz 199.
Berieselung 95.
Berieselungskühler 815.
Berlinerblau 284, 598.
Berthierit 237.
Beschickung 121.
Beschweren 1120.
Bessemerbirne 169.
Bessemerprozess 168.
Besteuerung des Bieres 761, des Spiritus 804, des Zuckers 682.
Beta vulgaris 684.
Betain 474, 686.
Beton 319.
Bezetten 1093.
Biberschwänze 392.
Bicarbonat 448.
Bicherouxgenerator 49.
Biebricher Scharlach 1029.
Bienenkorböfen 940.
Bienenwachs 619.
Bier 760, 796.
Bierconservierung 796.
Biercouleur 677.
Biere 798.
Bieressig 851, 856.
Bierhefe 789.
Bierkrankheiten 797.
Bierstein 787.
Biertrübungen 798.
Bierwürze 785, 787.
Bifluoren 1014.
Bildsamkeit 327.
Bimsteinseife 637.
Binden 318.
Bindschedler's Grün 1058.
Birke 678.
Birkenrinde 1125.
Birkenteeröl 953.
Birne 168.
Bischofit 479.
Biscuit 341, 347, 864.
Bisilicate 124.
Bismarckbraun 1024.
Bister 292, 1115.
Bittermandelöl 728, 1009.
Bittermandelölgrün 1043.
Bittersalz 478, 491, 496.
Bitterspath 496.
Bitumen 21, 959.
Bixin 1094.
Blackband 142.
Blackmann's Verf. 541.
Blättchenpulver 903.
Blätterkohle 18.
Bläuen 659, 1105.
Blanchiereisen 1134.
Blanc fixe 322.
Blankkochen 704.
Blanquette 431.
Blas-Miest-Verf. 261.
Blasen im Glas 369.
Blasengrün 1094.
Blasenkupfer 191.
Blasenstein 191.
Blaseöfen 144.
Blattelkohle 24, 960.
Blattfallkrankheit 752.
Blattsilber 212.
Blau, fluorescierendes 1063.
Blaufarbenwerke 244.
Blauholz 1089.
Blauöfen 144.
Blausand 248.
Blei 203, 258, 261.
Bleiantimoniat 215, 291.
Bleiarbeit, ordinäre 208.
Bleiarseniat 215.
Bleiasche 204.
Bleichen 541, 659, 1104, 1105, 1106.
Bleichflüssigkeiten 517.
Bleichkalk 514.
Bleichmagnesia 518.
Bleichromate 293.
Bleiglätte 204, 215.
Bleiglanz 203.
Bleiglas 352, 371, 373.
Bleikammer 411.
Bleikammerkrystalle 414.
Bleikrystall 352.
Bleikrystalle 215.
Bleilegierungen 273.
Bleipfannen 418.
Bleipflaster 631.
Bleipräparate 288.
Bleistein 207, 210.
Bleisuperoxyd 288.
Bleiweiss 288.
Blicken 214.
Blicksilber 213.
Blistered copper 191.
Blitzlicht 80.
Blockkieserit 491.
Blockmühle 218.
Blockschwefel 401.
Blösse 1123.

Blue metal 190.
Blutfibrin 597.
Blutlauge 598.
Blutlaugensalz 598.
Blutmehl 575.
Blutstein 141, 284.
Bock's Kanalofen 337.
Bockbier 798.
Bodensalz 486.
Bodenzink 198.
Böhmischer Glasofen 362.
Böhmischer Krystall 380.
Boëtiusgenerator 49.
Bogenlampe, elektr. 80.
Bogheadkohle 24, 960.
Bohnerz 141.
Bologneser Fläschchen 356.
Bombonne 500.
Boracit 479, 551.
Boratglas 372.
Borax 551.
Borchers' Verf. 261.
Bordeaux 1027.
Borocalcit 551.
Boronatrocalcit 551.
Borsäure 551.
Bottichamalgamation 220.
Bottom 192.
Boucherie's Verf. 872.
Boulangerit 237.
Bouquet 757.
Bournonit 181, 337.
Bouteillenglas 353, 375.
Brache 561.
Brai liquide 999.
Brand 343, 958.
Brandsilber 224.
Branntwein 800.
Brasileïn 1089.
Brasilholz 1089.
Brasilin 1089.
Bratperiode 192.
Brauerpech 794.
Braunbier 799.
Brauneisenstein 141.
Braunit 248.
Braunkohle 18.
Braunkohlengas 937.
Braunkohlenkoks 26.
Braunkohlenteeröl 973, 975.
Braunschweiger Grün 286.
Braunstein 248, 359, 502. Regeneration 507.
Brausteuergebiet 761.
Brechen 555, 786, 1107.
Brechweinstein 291.
Breikutsche 712.
Bremer Blau 285.
Bremer Grün 285.
Brennasche 472.
Brennbarkeit 14.
Brennen 120.
Brenner 77, 78.
Brennstoffe 3; feste 14, 25; flüssige 25, 26; gasförmige 25, 26. Richtige Ausnutzung 68.
Brennzeug 831.
Brillantcroceïn 1029.
Brillantgelb 287.
Brillantgrün 1044.
Brillantscharlach 1027.
Brillenofen, Mansfelder 186.
Brisant 880.
Britanniametall 273.
Brix 687.
Brokate 283.
Brom 543.
Brombeerbranntwein 825.
Bromeisen 546.
Bromkalium 546.
Bronce 270, 278.
Broncefarben 283.
Broncestein 190.
Brot 864.
Broyhan 799.
Brüden 695, 701.
Brust 144. 956.
Buchdruckfarben 616.
Buchenholzteer 953.
Bügelholz 389.
Bühnensalz 487.
Büttenpapier 660.
Büttner's App. 595.
Buntkupfererz 181.
Bunzlauer Geschirr 342.
Burnett's Verf. 872.
Burtonisieren 90.
Butter 647.
Butterfett 627, 647.
Buttern 649.
Buttersäuregährung 748.
Butzenscheiben 387, 391.

C. (vgl. K.)

Cachou de Laval 1085.
Cadmium 199.
Cadmiumgelb 287.
Calcarelle, Calcarone 398.
Calcinieren 444.
Calciumcarbid 801, 937.
Calciumphosphat, praecipitiertes 577, 594.
Calciumplumbat 115.
Calciumsaccharate 693, 717.
Calciumsulfid 321, 433.
Calciumsulfit 403.
Calciumthiosulfat 456.
Caliaturholz 1089.
Calorie 4.
Calorimeter 8.
Caloripyrometer 62.
Calorisatoren 689.
Campagne 149, 685.
Campècheholz 1089.
Campher 896.
Camwood 1089.
Canadol 983.
Canalöfen 337.
Canarin 1085.
Canna 662, 673.
Cannelkohle 20, 24, 960.
Capriblau 1062.
Caput mortuum 284, 422.
Carbidkohle 103.
Carbodynamit 894.
Carbolineum 872.
Carbolöl 996, 1001.
Carbolsäure 1001.
Carbonisieren 443, 459, 464, 1105.
Carbonit 894.
Carborundum 267.
Carburieren 78, 936.
Carcellampe 76, 82.
Carmin 1087.
Carminaphte 1027.
Carminrot 1086.
Carminsäure 1086.
Carnallit 479, 480, 573.
Carnaubawachs 618.
Carne pura; secca; Tassajo 869.
Carotin 1015, 1088.
Carrara 347.
Carrémaschinen 104.
Carthamin 1093.
Carvèsofen 942.
Cascadenapparate 412.
Caseïn 646.
Caseïnleim 597.
Cassava 673.
Casseler Gelb 289.
Casseler Ofen 305, 333.
Casselmann's Grün 286.
Cassonade 725.
Castner's Verf. 251.
Catechin 1127.
Catechu 1126.
Cathedralglas 390.
Cazoprozess 218.
Cedriret 948.
Celluloid 886.
Cellulose 653.
Cellulosedynamit 894.
Cement 310.
Cementieren 178, 228.
Cementklinker 317.
Cementkupfer 195.
Cementmörtel 308, 310.

Cementöfen 316.
Cementstahl 178.
Cementwässer 193.
Centrifugen 648, 667, 710.
Ceresin 987.
Cetaceum 619.
Chagrinleder 1135.
Chamaeleon 292.
Chamoisleder 1142.
Chamotte 343.
Champagner 757.
Chanceverf. 455.
Chappeseide 1103.
Chaptalisieren 756.
Charge 121.
Charge, rote 511, steife 512.
Charque 869.
Châssistuch 1117.
Chica 1092.
Chilenische Amalgamation 219.
Chilesalpeter 552.
China clay 301, 324.
Chinagras 1107.
Chinalizarin 1037.
Chinasilber 272.
Chinesisches Baumwachs 615.
Chinesisches Porzellan 347.
Chinesischer Talg 615.
Chinesischgrün 1089.
Chinizarin 1037.
Chinolinblau 1078.
Chinolinfarbstoffe 1077.
Chinolingelb 1079.
Chinolinrot 1079.
Chinonimidfarbstoffe 1057.
Chinonoxime 1032, 1038.
Chinoxalinfarbstoffe 1073.
Chlor 498, 519; flüssiges 519.
Chloralum 295.
Chlorammonium 603.
Chloratpulver 884.
Chlorbleiche 1106.
Chlorentwickler 503, 506.
Chlorextraktion 227.
Chlorierendes Rösten 222.
Chlorkali 518.
Chlorkalium 476, 480, 494, 573.
Chlorkalk 514, 517.
Chlormagnesium 492.
Chlormethyl 474.
Chlornatrium 424.
Chlornatron 518.
Chlorophyll 1093.
Chlorsaures Kali 518, 541.
Chlorzink 287.
Cholesterin 616.
Cholesterinfette 616.
Chondrin 591.
Chondroitinschwefelsäure 591.
Christoflemetall 272.
Chrom 249.
Chromate 292.
Chromaventurin 375.
Chrombeizen 1116.
Chromblau 293.
Chromeisen 249.
Chromeisenstein 249, 292.
Chromgelb 293.
Chromgrün 293.
Chromleder 1140.
Chromogen 1015.
Chromophor 1015.
Chromorange 293.
Chromotrope, Chromotropsäure 1028.
Chromoxyd 293.
Chromphosphat 293.
Chromrot 293.
Chromviolett 1053.
Chrysamin 1031.
Chrysanilin 1050, 1080.
Chrysin 1093.
Chrysoidin 1024.
Chrysoin 1029.
Chrysokalk 270, 271.
Chrysophenin 1031.
Circulierheerd 430.
Citronensäure 759.
Citronensäuregärung 750.
Clapp-Griffithprozess 172.
Claudet's Verf. 223.
Clausofen 455.
Clausverf. 455; 925.
Clayband 142.
Clegg's Regulator 930.
Clément-Désormes' Apparat 440.
Cliché 274.
Close regulus 191.
Clostridium 747.
Coarse metal 190.
Cobaltum 242.
Coccinin 1027.
Coccus 1086, 1087.
Cochenille 1086, 1087.
Cochenillewachs 619.
Cocon 1103.
Coelestin 322.
Coelin 291.
Coerulein 1056.
Coeruleum 291.
Coerulignon 948.
Cognac 801, 825.
Cognacöl 759.
Colcothar 422.
Collagenes Gewebe 591.
Collodium 886.
Collodiumseide 887.
Collodiumwolle 886.
Colloide 688.
Colonialsirup 726.
Colonialstärke 673.
Colonialzucker 722.
Colonnenapparate 462, 602, 827, 835, 846.
Colzaöl 615.
Composition 287.
Compressionseismaschinen 107.
Concentrationsstein 187.
Concentrieren 183.
Condensator 700, 704, 827.
Condenser 921.
Conditionieren 1103.
Congorot 1031.
Congrèvehölzer 587.
Conservierung 866.
Constitutionskalk 581.
Consumsteuer 682.
Consumzucker 719, 720.
Consumzuckerarbeit 720.
Contactsubstanz 738.
Contactverfahren 277.
Conversionssalpeter 556.
Converter 169.
Coprah 615.
Coquillen 153.
Corallin 1053.
Cordit 905.
Cords-Vierneiselverf. 676.
Cordurié-Schnabelverf. 217.
Coriin 1122, 1123.
Corium 1122.
Corned beef 869.
Cornishstone 347.
Costra 552.
Cottonöl 615.
Couches 426.
Couleur 248, 677.
Covellin 286.
Cowles Verf. 263.
Craquelée 346.
Craquelieren 345, 385.
Cream caustic 447.
Cresylit 899.
Croceïn 1029.
Crocin 1093, 1094.
Crownglas 371, 373, 391.
Crownleder 1142.
Crûs 1104.
Cudbear 1094.
Cuits 1104.
Culturhefe 808.
Cumidin 1008.
Cupellation 211.

Cupolofen 153.
Curcuma 662, 673, 1088.
Curcumin 1088.
Curcumin S 1031.
Cyanbaryum 603.
Cyanin 1078.
Cyankalium 601.
Cyanosin 1056.
Cyanverbindungen 598.
Cylindergebläse 147.
Cylinderglas 387.
Cytohydrolist 729.

D.

Dachel 160.
Dachpfannen 392.
Dämpfen 870, 1117.
Dänische Handschuhe 1140.
Damascener Klingen 157.
Damaststahl 176.
Dampf, direkter; indirekter 99.
Dampfblau 284.
Dampfdruck 117.
Dampfecht 1117.
Dampferzeugung 97.
Dampfheizung 47.
Dampfspannung 99.
Dampfüberhitzung 99.
Dari 818.
Darren 769.
Darrmalz 773.
Dattelpalme 678.
Davis' Verf. 534.
Deacon's Chlorgewinnung 512.
Decapieren 278.
Decke 955.
Decken 489, 721.
Deckgläser 391.
Deckkläre 721.
Decoctionsverf. 346, 780.
Decoration 346.
Degorgieren 758.
Degras 1142.
Degrasieren 1134.
Degummieren 1104.
Dehydrothiotoluidin 1081.
Delphinblau 1063.
Deltametall 273.
Deltapurpurin 1031.
Denaturieren 806.
Denitrieren 888.
Dephlegmation 604, 827.
Desintegrator 569.
Dessignole's Pulver 899.
Destillation 604, 825, 846.
Destillation, trockne 908.
Destillatoleïn 642.
Deul 158.
Deutsche Cochenille 1087.
De Wilde-Verf. 532.
De Wilde-Reychler-Verf. 532.
Dextran 686.
Dextrin 664, 673, 775.
Dextringummi 673.
Dextrose 664, 674.
Dextrosesirup 675, 677.
Diamantfuchsin 1058.
Diamantgelb 1028.
Diamantschwarz 1030.
Diamingrün 1031.
Diaminrot 1031.
Diaminschwarz 1031.
Diastase 728, 729.
Diastasenachwirkung 813, 818.
Diazoverbindungen 1013.
Dichten 177, 882.
Dichtpolen 192.
Dickgummi 674.
Dickmaische 780.
Dicksaft 697, 704.
Dietzsch-Ofen 316.
Diffuseure 689.
Diffusion 688, 689.
Diffusionsbatterie 689.
Dihydroxylaminsulfosäure 416.
Dimethylanilin 1008.
Dinasteine 343.
Dingler's Grün 293.
Diphenylamin 1008.
Diphenylaminblau 1051.
Diphenylaminorange 1024.
Diphenylin 1008.
Diphenylmethanfarbstoffe 1039.
Dippel's Oel 579.
Disazofarbstoffe 1028.
Dividivi 1126.
Docht 74.
Docile Erze 219.
Döbereiner's Zündmaschine 230, 587.
Dötschprozess 194.
Dolomit 319, 496.
Dolomitcement 319.
Dom 704.
Donald's Verf. 534.
Doppeladler 285.
Doppeladmonter 285.
Doppelbier 798.
Doppelsuperphosphat 570.
Doppelvitriol 285.
Doppelwasserglas 394.
Dornstein 429.
Dosieren 758.
Doublieren 183, 243.
Doucieren 382.
Douglasit 479.
Dowsongas 36.
Draht 167.
Drahtglas 394.
Drehkälke 1130.
Drehpuddelöfen 165.
Drehscheibe 342.
Dreifelderwirtschaft 561.
Dreikörper 699.
Dreimalschmelzerei 160.
Drevermann's Verf. 718.
Drittelsilberlegierung 272.
Drittelsystem 216.
Druckerei 1117.
Druckfarben 1117.
Druckmaschine 1100.
Drummond's Kalklicht 79.
Dualin 895.
Dubrunfaut's Verf. 714.
Düngemittel, künstl. 561.
Düngesalze 571.
Dünnbier 782.
Dünnsaft 697.
Dünnstein 187.
Dürrerze 213.
Dulong's Formel 5.
Dunlop's Verf. 508, 534.
Du Pont-Pulver 905.
Durchbrechen 162.
Durchschlagen 166.
Dynamit 893, weisses 893.
Dysodil 960.

E.

E. C. Pulver 903.
Eau de Javelle 518.
Eau de Labarraque 518.
Ebonit 1143.
Ebullioskop 97.
Echtblau 1069.
Echtgelb 1024.
Echtgrün 1039, 1049.
Echtrot 1027.
Ecrasit 897, 900.
Edelfäule 751.
Edelsteine, künstl. 373.
Egrainieren 1105.
Eichenholz 1125.
Eichenrinde 1124.
Eichenrot 1125.
Eiconserven 870.
Eierschalig 346.
Einglasen 360.
Einmalschmelzerei 160.
Einpöckeln 869.
Einsalzen 869.
Einsatzhärtung 179.
Einsetzen 179.

Einstäuben 342.
Einsumpfen 309, 331.
Einträanken 212.
Einwurf 720.
Eis 100.
Eisen 131, Kohlenstoffgeh. 132, Sorten 137, Einfluss fremder Elemente 140.
Eisen, emaillirtes 281.
Eisen, schmiedbares 154.
Eisenbeizen 1116.
Eisenblech 166, 177.
Eisencarbid 133.
Eisenchamois 1115.
Eisenerze 141.
Eisenglanz 141.
Eisenglimmer 141.
Eisenkies 142.
Eisenleder 1140.
Eisenlegierungen 273.
Eisenmangan 143.
Eisenmennige 284.
Eisenoxyd 284
Eisenoxydkalk 317.
Eisenoxydreinigung 928.
Eisenpräparate 283.
Eisenrahm 141.
Eisenrot 284.
Eisensauen 151.
Eisenschlamm 296.
Eisenschwarz 238.
Eisenstassfurtit 479.
Eisenvitriol 283.
Eiserzeugung 100.
Eisessig 952.
Eisfeldt's Verf. 718
Eisglas 385.
Eisgradierung 426.
Eismaschinen 103.
Eisschwimmer 793.
Eiweissleim 597.
Elaïdinsäure 642.
Elektrische Beleuchtung 80.
Elektrische Phosphorgewinnung 584.
Elektrische Wärmeerzeugung 53, durch den Lichtbogen 55, durch schlechte Leiter 57.
Elektrischer Ofen 55.
Elektrisches Löt- und Schweissverf. 57.
Elektrochemisches Bleichverf. 541.
Elektrolyse 253.
Elektrolytische Chlor- und Alkaligewinnung 536.
Elektrometallurgie 253.
Elektrum 272.
Elemente 386.
Elfenbeinschwarz 283.
Ellenberger's Apparat 815.
Elsässisches Verf. 670.
Elution 717.
Email 281, 375.
Emailfarben 346.
Emeraldin 1075.
Emulsin 728.
Endosmose 688.
Engel's Verf. 476.
Englische Schwefelsäure 420.
Englischer Cement 312.
Englischer Prozess 198.
Englisches Porzellan 347.
Englischrot 284.
Engobage 342.
Enlevagen 1119.
Entarmen 215.
Entfärben des Glases 359.
Entfetten 475, 594, 623.
Entflammungspunkt 986.
Entglasung 357, 383.
Enthaaren 1130, 1131.
Entkalken 697.
Entkohlen 169.
Entleuchten 73.
Entphosphorung des Eisens 159, 172, 175.
Entschälen 1104.
Entschwefelung des Eisens 173.
Entschweissen 475, 617.
Entsilberung 212.
Entwässerungszentrifuge 668.
Entzuckerung der Melasse 713.
Enzym 727, 744.
Eosine 1055.
Eosinscharlach 1055.
Epidermis 1122.
Epsomit 496.
Erblinden des Glases 354.
Erbswurst 869.
Erdfarben 282.
Erdgas 960.
Erdharz 988.
Erdkobalte 245.
Erdnussöl 625.
Erdöl 959, 960, 977.
Erdölrückstände 985.
Erdpech 960, 988.
Erdtheer 960.
Erdwachs 960, 987.
Erfurter Düngesalz 573.
Erhärten des Mörtels 309.
Ersaufen 309.
Erythrodextrin 664.
Erythrosin 1055.
Erze, Untersuchung 125.
Erzstahlprozess 176.
Erzverfahren 174.
Eschel 248.
Eschelmann's Salzsäuregewinnung 522.
Escherich's Gasringofen 337.
Espartogras 654, 655.
Esse 40, 45.
Essenz 995.
Essig 850.
Essigaal 852.
Essigbilder 852.
Essigcouleur 677.
Essigessenz 856, 953.
Essigfliegen 855.
Essiggährung 749, 850.
Essiggut 852.
Essigmutter 852.
Essigsäure 856, 952.
Essigsprit 856.
Estremaduraphosphat 566.
Etagenrostfeuerung 43.
Eupitton 948.
Eurhodine 1065.
Eurhodole 1065.
Europäische Amalgamation 219.
Euxanthinsäure 1082, 1087.
Euxanthon 1081, 1082.
Excremente 94, 575.
Exeliofen 234.
Exhaustor 927.
Exosmose 688.
Explodieren 878.
Explosionswärme 878.
Explosivstoffe 873.
Exportbier 798.
Extraktgerberei 1133.
Extraktion 220, 225.
Extraktion der Oele 623.

F.

Fabrikatsteuer 683.
Fabrikwäsche 617.
Fäcalien 94, 575.
Fäden in Glas 369.
Fällung 718.
Färbeapparate 1114.
Färben 1107.
Färben gemischter Gewebe 1116.
Färben des Leders 1134, 1135, 1136, 1140.
Färberei 1096.
Fässeramalgamation 219.
Fässig 793.
Fäulnis 749.

Fahlerze 181, 211, 232.
Fahnehjelm'sche Kämme 80.
Fairbairnrost 42.
Farbflechten 1094.
Farbhölzer 1089.
Farbmalz 773.
Farbstoffe 282, 991; künstliche 1014, 1084; natürliche 1085; adjektive, substantive 1108, 1118; mono- und polygenetische 1108; basische, schwachsaure, saure 1115.
Farin 720, 722.
Faro 799.
Faserstoffe 1102.
Fassen 794.
Fassgeläger 753.
Fassseife 636.
Faulbruch 155.
Faulen 331.
Favier's Pulver 901.
Fayence 323, 340.
Fayencethon 340.
Federalaun 295.
Federharz 1142.
Federweisser 753.
Fein 123.
Feinbrennen 224.
Feineisenfeuer 163.
Feinen 163.
Feinkies 404.
Feinsilber 224.
Feinsprit 846.
Feldöfen 333.
Feldspath 295, 327, 476.
Fensterglas 351.
Fermente 727.
Fernambukholz 1089.
Ferricyankalium 601.
Ferroaluminium 177.
Ferrochrom 249.
Ferrocyancalcium 601.
Ferrocyankalium 476, 598.
Ferrocyankaliumcalcium 601.
Ferrocyannatrium 443.
Ferrocyanverbindungen 248.
Ferromangan 143.
Ferronickel 247.
Ferrosilicium 172, 177.
Fertilizer 574.
Fesca's Schleuder 711.
Fesca's Verf. 670.
Fette 612, 614; Prüfung 627.
Fettextraktion 594.
Fettgares Leder 1142.
Fettgas 936.
Fettkäse 650.
Fettkalk 305.
Fettkochen 710.
Fetthon 329.
Feuerbrücke 40.
Feuerfeste Steine 343.
Feuerfeste Thone 343.
Feuerfestigkeit 329.
Feuergrube 160.
Feuerkohle 960.
Feuerlauge 632.
Feuerschwindung 327.
Feuerung 38, rauchlose 41, Luftzufuhr 45, Ueberwachung 58, Pyrometrie 60, Beurteilung 64.
Feuerungsanlagen 40.
Feuervergoldung, -versilberung 277, 346.
Fibroin 1103.
Fichtenrinde 1125.
Filigranglas 386.
Firniss 616.
Fischkonserven 870.
Fischen 444.
Fischer's Salz 291.
Fischer's Verf. 267.
Fischguano 575.
Fischleim 596.
Fischthran 614, 632, 636.
Fisetholz 1090.
Fisetin 1090.
Flach's Verf. 217.
Flacheisen 167.
Flachs 1107.
Flammbarkeit 14.
Flamme 72.
Flammenentfaltung, freie 51.
Flammöfen 39.
Flammofenfrischeri 162.
Flammofenstahldarstellung 174.
Flaschen 376.
Flattierfeuer 345.
Flavanilin 1078.
Flaveosin 1080.
Flavin 1089.
Flavopurpurin 1036.
Flechtenfarbstoffe 1094.
Fleck's Knochenbrennofen 582.
Fleck's Verf. 585.
Fleckseife 637.
Fleckwasser 983.
Fleischkonserven 869.
Fleischextrakt 869.
Fleischmehl 575.
Fleischseite 1122.
Fliegenstein 241.
Fliessen des Papiers 660.
Flintglas 371, 383.
Flintglasofen 373.
Florentiner Lack 1087.
Floretseide 1103.
Floss 142.
Flugstaub 124.
Fluoraluminiumnatrium 295, 297.
Fluoran 1054.
Fluorcalcium 297.
Flourescein 1054.
Fluorindin 1073.
Fluornatrium 297, 813.
Fluorverbindungen 297.
Fluss 121, 375.
Flusseisen 154, Darstellung 167.
Flussmittel 330.
Flusssäure 297, 747, 809, 813, 821.
Flussstahl 154.
Fluthen 607.
Forelleneisen 142.
Form 144.
Formaldehydprozess 1047, 1051.
Formsteine 343.
Formzange 381.
Forsunken 48.
Fortschaufelungsofen 208, 406.
Francke's Verf. 220.
Frank's Bromapparat 544, 545.
Franklinit 195.
Franzbranntwein 801, 825.
Französische Hausenblase 597.
Französischer Glasofen 362.
Französisches Porzellan 347.
Frasch's Verf. 983.
Freiburger Kiln 405.
Frescomalerei 395.
Frey-Jelinekverf. 694.
Frisch 125.
Frischblei 205.
Frischerei 159.
Frischglätte 215.
Frischheerd 160.
Frischschmiede, deutsche 160.
Fritten 367, 376.
Frittenporzellan 347.
Frittofen 376.
Froschlaichpilz 749.
Fruchtwasser 668.
Fruchtwechselbau 561.
Fruchtzucker 674, 678.

Fuchs 40, 46.
Fuchsin 1049.
Fuchsin S. 1051.
Fuchsinrückstände 1050, Arsenregeneration 244.
Fucus 546.
Füllbecken 707.
Füllmasse 697.
Füllstube 721.
Füttern 173.
Fulgurit 893.
Fumarolen 552.
Fustik 1090.
Fustin 1090.
Futterkonservierung 871.

G.

Gabel 388.
Gährbottich 794.
Gährkeller 794.
Gährkraft 823.
Gährung 727, 741.
Gährungsgummi 686.
Gährungstheorien 730.
Gährungsverfahren 669.
Gänze 147.
Gänzeschmelzen 160.
Gärben 179.
Gärbstahl 179.
Gagat 18.
Galeerenofen 242, 421.
Galitzenstein 287.
Gall-Montlaurverf. 541.
Galläpfel 1126.
Galleïn 1056.
Gallenseife 637.
Gallisieren 756.
Gallocyanin 1063.
Galloflavin 1082.
Gallothionin 1061.
Gallussäure 1010.
Galmei 195.
Galvanisieren 276.
Galvanoplastik 278.
Galvanostegie 277.
Gangart 119.
Ganister 344.
Ganzholländer 656.
Ganzzeug 656.
Gar 123.
Garance 1034.
Garbe 179.
Garbrand 343.
Garbrennen 345.
Gareinschmelzen 160.
Garfrischen 162.
Gargang, übergarer Gang 143, 159.
Garherd 188.
Garnier's Verf. 247.
Garnierit 245.
Garouille 1125.
Garschaum 151.
Garschlacke 161.
Gasbeleuchtung 77.
Gasbrenner 78.
Gasdruckregulator 930.
Gasfabrik 917.
Gasfeuerung 49.
Gasglühlicht 79.
Gaskammerofen 337.
Gasmachen 35.
Gasöl 976.
Gasolen 983.
Gasolin 983.
Gasometer 930.
Gasreinigungsmasse 507, 601, 929.
Gasretorten 917.
Gasringofen 337.
Gasrohre 932.
Gasuhren 932.
Gaswasser 604.
Gattieren 121.
Gay-Lussacthurm 413.
Gefässöfen 39.
Gehenlassen 860.
Gekrätz 124.
Gelatine 594.
Gelatinedynamit 895, 897.
Gelbbeeren 1093, 1094.
Gelbbrennen 279.
Gelbeisenerz 141.
Gelbglas 242.
Gelbguss 271.
Gelbholz 1090.
Gelböl 976.
Gelbschoten 1094.
Gelignit 897.
Gélis'Verf. 598.
Gemüsekonserven 870.
Generator 30.
Generatorfeuerung 49.
Generatorgase 28.
Gentele's Grün 286.
Gerberei 1121.
Gerbsäuren 1124.
Gerbstoffe 1124.
Gerste 762.
Gerstenhöfer's Ofen 407.
Gerstenstärke 662.
Geschützbronce 270.
Geschur 124.
Geschwindstellung 428.
Gespinnstfasern 1102.
Gestell 144.
Gestübbe 161.
Gesundheitsgeschirr 342.
Getreidebrennerei 807.
Getreideessig 851.
Gevier 430.
Gewächs langes, kurzes 765.
Gibb's Tellerofen 194.
Gibb's Verf. 224.
Gicht 121, 144, 146.
Gichtgas 32, 150.
Gichtschwämme 151.
Giessbett 147.
Giesserei 152.
Giesspfanne 172.
Giesstisch 392.
Giftkammer 243.
Giftmehl 242.
Gilbwurz 1088.
Gips 320, 478.
Gipsformen 345.
Gipsmarmor 321.
Gipsmörtel 308, 320.
Gispig 368.
Glacégerberei 1138.
Glätte 204.
Glättearbeit 214.
Glätteisen 1131.
Glättfrischen 205.
Glanz 1134.
Glanzkobalt 245.
Glanzvergoldung 346.
Glas 348, bauchiges 390, gefärbtes 383, gegossenes 391, gepresstes 393, geripptes 390, getrübtes 383, gewalztes 391, irisierendes 385, optisches 371.
Glasblasen 376, 380, 387, 390.
Glaserz 211.
Glasfäden 386.
Glasfehler 369.
Glasform 378, 379, 394.
Glasgalle 361, 368.
Glasgespinnst 386.
Glashärte 157.
Glashafen 360.
Glasieren 345.
Glaskopf 141.
Glasmacherseife 359.
Glasmalerei 385.
Glasmalz 772.
Glasöfen 362.
Glasperlen 385.
Glasröhren 385.
Glassätze 360.
Glassand 358.
Glasschmelzen 367.
Glassorten 370.
Glasstäbe 386.
Glastaschen 364.
Glasthränen 355.

Glasur 331.
Glasurblasen 346.
Glasurerz 331.
Glasurflecken 346.
Glasurrisse 345.
Glaswolle 386.
Glattbrand 341, 345.
Glattfeuer 345.
Glauberit 478.
Glaubersalz 491.
Gliadin 668.
Glimmerbrokate, -broncen 283.
Glocke 384.
Glockenbronce 270.
Glockenöfen 218.
Glonoin 875.
Gloverthurm 413.
Gloverthurmsäure 418.
Glühfrischen 178.
Glühlampe, elektr. 80.
Glühlicht 79.
Glühpulver 178.
Glühsilber 218.
Glühstahl 178.
Glühwachs 280.
Glutamin 686.
Glutencaseïn, -fibrin 668.
Glutin 591.
Glutmachen 369.
Glycase 729, 744.
Glycerin 643.
Glycerinleim 594.
Glycerinseife 637.
Glyoxylin 893.
Goëmon 547.
Gold 225, 258, 259.
Goldamalgam 225.
Goldglätte 215.
Goldlegierungen 272.
Goldpräparate 290.
Goldpurpur 290.
Goldrubin 384.
Goldsalz 290.
Goldschaum 217.
Goldschwefel 290.
Goldspiegel 393.
Goldzunder 277.
Gommeline 673.
Goudron 974, 976.
Grabau's Verf. 251, 265.
Gradirwerk 428.
Graetzel's Verf. 267.
Grahambrod 864.
Grand 779.
Granit 476.
Granulierfass 189.
Granulose 663.
Graphit 883, 904, im Eisen 103, Hochofengr. 151, Retortengr. 916.
Graphittiegel 343.
Graukalk 305.
Grauspiessglanz, -spiessglaserz 237.
Greenwood's Verf. 540.
Grénat soluble 1020.
Griefen 619.
Griffith' Weiss 287.
Grisounit 901.
Gröbe-Lürmanngenerator 31.
Gröning'sche Tabelle 826.
Grossfeuer 345.
Grubengerbung 1132.
Grubenschmelz 281.
Grudekoks 26.
Grüneberg's App. 608.
Grünerde 283.
Grünglas 353, 375.
Grünmalz 766.
Grünsirup 712.
Grünspahn 286.
Grundirsalz 287.
Grundwerk 657.
Guajacol 954.
Guano 566.
Guanophosphate 567.
Güldisch 211.
Guhrdynamit 893.
Guignet's Grün 293.
Guineakorn 818.
Gummi 673.
Gummi elasticum 1142.
Gummi, plastisches 1143.
Gummigutti 1094.
Guss 780.
Guss und Fluss, Scheidung auf 227.
Guss, hämmerbarer 178.
Guss, schmiedbarer 178.
Gusseisen 152.
Gussmangan 248.
Gussnickel 245.
Guttapercha 1143.

H.

Haare 1103, 1123.
Haarsalz 496.
Haemateïn 1089.
Haematinon 385.
Haematit 141, 284.
Haematoxylin 1089.
Haemmerbarkeit 130.
Haenge 1076.
Härtbarkeit 1 6.
Härtlinge 203.
Härtungskohle 134.
Hafen 360.
Hafenofen 362.
Hafenthor 363.
Hafer 662.
Haferstärke 663.
Halbfeuer 342.
Halbholländer 656.
Halbkrystall 383.
Halbmilch 648.
Halbzeug 656.
Halle'sches Verf. 669.
Hamburger Weiss 289.
Hammeltalg 614.
Hammer 166.
Hammergar 184, 189.
Handdruck 1117.
Handpapier 660.
Handscheidung 119.
Handstreicherei 343.
Hanf 1107.
Hanföl 616, 636.
Hanfpapier 653.
Hansen's Kühlapp. 790.
Hard metal 192.
Hargreaves' Sulfat 435.
Harn 602.
Hartblei 204, 237, 273.
Hartfloss 143.
Hartglas 356.
Hartgummi 1143.
Hartguss 152, 153.
Hartloth 275.
Hartparaffin 974, 976.
Hartporzellan 344.
Hartsalz 479, 573.
Harz 632.
Harzer Ofen 306.
Harzgas 936.
Harzseife 632.
Hasenclever-Helbigofen 406, 409.
Haube 388, 658, 955.
Haubenhafen 361.
Haufen 122.
Haufenamalgamation 218.
Haufwerk 119.
Hauptmaische 822.
Hausenblase 596.
Hausmannit 248.
Hausschwamm 872.
Haut 1122.
Hautfibroin 1123.
Hautleim 592.
Hauyn 298, 301.
Hebladen 658.
Hecheln 1107.
Hefe 741.
Hefebrennerei 843.
Hefeglycase 745.

Hefegut 808.
Hefekammer 808.
Hefemaische 808, 822.
Hefepilze 730.
Hefereinzucht 789, 809.
Hefestück 859.
Hefetrübung 798.
Hefner's Lampe 82.
Hefteisen 381.
Hehner's Zahl 627.
Heidelbeerbranntwein 825.
Heinzel 782.
Heinzerling-Schmidtofen 532.
Heissblasen; Heissmachen 35.
Heissschüren 369.
Heizgas 27.
Heizkraft, durchschnittl. 6.
Heizstoffe, kohlenstofffreie 36.
Heizung 38, mit festen Brennstoffen 39, mit flüssigen Brennst. 48, mit gasförmigen Brennstoffen 49.
Heizwert, Berechnung 5, Kalorimetr. Best. 8, Best. im Grossen 11.
Helianthin 1024.
Hellhoffit 900.
Hemlockrinde 1125.
Hempel-Foghverf. 539.
Henna 1093.
Henze 811.
Herdfrischen 160.
Herdglas 264, 368.
Herdöfen 39, 122.
Hering's Verf. 240.
Hermite's Verf. 541.
Heroult's Verf. 264.
Hessischgelb 1031.
Hessischpurpur 1031.
Heyl's App. 624.
Heyne Bohligverf. 531.
Hexe 1100.
High explosives 878.
Himbeerbranntwein 825.
Hirschhornsalz 603, 860.
Hochofen 144, Betrieb 149, Wärmeverbrauch 151.
Hochofenschlacke 151.
Höckerig 369.
Höllenstein 289.
Höpfner's Verf. 260, 536.
Hoffmann's Ringofen 334.
Hofmann's Verf. 453.
Hofmann's Violett 1051.
Hohlglas 351, 353, 379, 380.
Hohlziegel 343.
Hohenheimer Knochenkohlenofen 580.
Holländer 654, 656.
Holländisch Weiss 289.
Hollefreund 810.
Holz 15.
Holzasche 472.
Holzcellulose 654.
Holzconservierung 871.
Holzdestillation 947, 950.
Holzessig 948, 951.
Holzgas 914, 937.
Holzgeist 951.
Holzkohle 25.
Holzmodel 1117.
Holzschliff 654, 656.
Holzstoff 654.
Holzteer 953.
Holzverkohlung 954.
Homofluorindin 1073.
Honig 674.
Hopfen 785.
Hopfenkonservierung 785.
Hopfenseiher 779
Horace Vernet's Blau 286.
Hornhaut 1122.
Hornisieren 1143.
Hornsilber 211.
Hot cast porcelain 359.
Hudsonsbayhausenblase 597.
Hübl's Zahl 627.
Hüttenprozesse 119.
Hüttenprodukte 123.
Hüttenrauch 111, 124.
Hüttenreise 149.
Humus 562, 563.
Hunt-Douglasprozess 194.
Huntsmanprozess 178.
Hutzucker 721.
Hyalithglas 383.
Hydraulik 921.
Hydraulische Presse 621.
Hydrazonfarbstoffe 1032.
Hydroboracit 479.
Hydrocarbür 962.
Hydrocellulose 660, 897.
Hydroelektrometallurgie 253.
Hydrolyse 664, 728.
Hydrooxygenlicht 79.
Hydroschweflige Säure 403.
Hydrosulfitküpe 403, 1092.

I (J).

J-Pulver 905.
JB-Pulver 903.
Japanisches Porzellan 347.
Japanwachs 615.
Jarrowofen 438.
Jaune resistant au savon 1028.
Jenenser Glas 360, 372.
Jet 18, 960.
Ilges' App. 838.
Illipeöl 615.
Incorporieren 219.
Incrustationen 280, 386.
Indamin 1058.
Indazin 1070.
Indican 1091.
Indigblau 1082.
Indigblausulfosäure 1084, 1092.
Indigcarmin 1092.
Indigen 1069.
Indigküpe 1092.
Indigo 1082, 1090.
Indigodruck 1092.
Indigoersatz 1069, 1090.
Indigosalz 1084.
Indigotin 1091.
Indigweiss 1091.
Indischer Lack 1087.
Indisches Feuer 242.
Indischgelb 1087.
Indon 1067.
Indophenin 1069.
Indophenole 1058.
Indulin 1066, 1069.
Indurit 905.
Infusionsverf. 780.
Ingot 177.
Ingrainfarben 1081.
Insektenwachs 618.
Invertin 744.
Invertzucker 674, 675, 679, 686.
Jod 546.
Jodeisen 550.
Jodgrün 1051.
Jodkalium 550.
Jodol 579.
Jodstärke 663.
Jodzahl 627.
Iridium 230.
Isocholesterin 616.
Isomaltose 664, 775.
Isoölsäure 642.
Isopurpurin 1036.
Isopurpursäure 1020.
Ittnerit 298.
Juchtenleder 1135.
Judenpech 988.
Jungbier 793.
Jungfernblei 208.
Jungfernöl 615, 621.
Jungwein 753.
Jus 426.

Just's Verf. 534.
Jute 1107.
Jutestoppeln 654.

K. (vgl. C.)

Kälken 592, 1130.
Kälteerzeugung 100, durch Verdunstung 103, durch Ausdehnung von Gasen 107.
Kältemaschinen 103.
Kältemischungen 101.
Kärnthner Prozess 207.
Käse 650.
Kaffeekonservierung 871.
Kahmhaut 741.
Kahmpilz 755.
Kainit 478. 493, 573.
Kaisergrün 287.
Kakaobutter 615.
Kalandern 1107.
Kalbkid 1138, 1140.
Kalbleder 1135.
Kalialaun 294.
Kaliblau 284.
Kaliborit 479.
Kalidünger 572, 573.
Kalihydrat 477.
Kalimagnesia 573.
Kalisalpeter 552, 555.
Kaliseife 630.
Kalium 252, 265.
Kaliumbichromat 292.
Kaliumcarbonat 472.
Kaliumchlorat 518, 541, 542.
Kaliumchromat 292.
Kaliummagnesiumsulfat 493.
Kaliumnatriumcarbonat 474.
Kaliumnitrit 557.
Kaliumpermanganat 292.
Kaliumphosphat 571.
Kaliumsulfat 476, 493, 573.
Kaliverbindungen 470, 495.
Kalk 304, 321.
Kalk, hydraulischer 305, 312.
Kalkäscher 592, 1130.
Kalkblau 285.
Kalkglas 350.
Kalklicht 79.
Kalklöschen 305, 309.
Kalkmörtel 308.
Kalknieren 312.
Kalköfen 305.
Kalkpräcipitat 577, 594.
Kalksalpeter 554.
Kalkspath 302.
Kalkstein 304, 312, 314.
Kalkverseifung 640.
Kaltblasen 35.
Kaltbruch 155.
Kaltgeschlagen 621.
Kaltlufteismaschine 108,
Kaltschüren 369.
Kameelwolle 1103.
Kaminheizung 47.
Kammerofen 337.
Kammersäure 410, 411.
Kandis 725.
Kaolin 295, 301, 324, 326.
Kappe 363, 388.
Kapsel 345.
Kapselthon 345.
Karamelisierung 677.
Karatierung 272, 298.
Kartoffel 662, 664, Konservierung 665, 871.
Kartoffelbrennerei 807.
Kartoffelmehl 668.
Kartoffelreibe 665.
Kartoffelstärke 662, 664.
Kartoffelzucker 675.
Kaschmir 1103.
Kastanienholz 1125.
Kastenmälzerei 767.
Kastoröl 615.
Kattundruck 1117.
Kaufglätte 215.
Kautschuk 1142.
Kefir 758.
Kefirkörner 745, 749.
Kefirlactase 745.
Keilpresse 621.
Keimen 763.
Keithprozess 258.
Kellner's Verf. 540, 542.
Kelp 546.
Keltern 752.
Kendebal 987.
Keramik 323.
Kerate 211.
Keratin 1105.
Kermes 1086, 1087.
Kernleim 594.
Kernrösten 185.
Kernschacht 144.
Kernseife 631.
Kernsieden 633.
Keroselen 983.
Kerosin 985.
Kerzen 74.
Kesselfeuerung 39.
Kesselspeisewasser 87, Reinigung 88.
Kesselstein 88.
Kidleder 1138, 1140.
Kienöl 953.
Kiesabbrände 404, Gew. v. Ag und Cu 223.
Kiese 403.
Kieselgalmei 195.
Kieselguhr 893.
Kieselguhrdynamit 893.
Kieselpulver 883.
Kieselzinkerz. 195.
Kieserit 478, 481, 490, 573.
Kiesöfen 404.
Kiliani's Verf. 261.
Kiln 404.
Kino 1126.
Kirkhamwäscher 924.
Kirschbranntwein 824.
Kissprozess 223.
Kistenzucker 676.
Kitt 597, 616.
Klären 795.
Kärsel 704, 720.
Klareis 101.
Klarschleifen 382.
Klarsieden 632.
Kleber 668, 672.
Kleberleim 597.
Kleberstärke 669.
Kleebau 561, 563.
Kleemüde 561.
Kleesalz 759.
Kleienbrod 864.
Kleinbessemerei 172.
Kleinen 882.
Kleister 663.
Klinker 343.
Klotzen 1115.
Klumpen 158.
Knäckebrod 864.
Knallmannit 889.
Knallquecksilber 905.
Knallsilber 907.
Knallzucker 889.
Knetmaschinen 860.
Knochen 566, 576, 578.
Knochenasche 358, 566, 582.
Knochenbrennofen 583.
Knochenentfettung 594.
Knochenfett 576, 594, 614, 634.
Knochenknorpel 591.
Knochenkohle 566, 578, 697, 720; Wiederbelebung 581.
Knochenkohleofen 580.
Knochenleim 594.
Knochenmehl 576; entleimtes 594.
Knochenporzellan 347.
Knochentheer 579.
Knoppern 1126.
Knorpelleim 591.
Knotenfänger 660.

Kobalt 244, 247.
Kobaltblüte 245.
Kobaltbronce 291.
Kobaltgelb 291.
Kobaltglas 248.
Kobaltgrün 291.
Kobaltoxyde 292.
Kobaltpräparate 291.
Kobaltschwärze 245.
Kobaltspeise 236, 248.
Kobaltultramarin 291.
Kobaltviolett 292.
Kochapparat 704.
Kocher 655.
Kochsalz 424.
Kochsalzlaugerei 222.
Kochverfahren 780.
Koelbchen 387.
Koelner Leim 594.
Koenigsblau 248.
Koernen 882.
Koernerlack 1087.
Körper 699.
Körtingexhaustor 927.
Köttstorfer's Zahl 627.
Kohle 18, 19.
Kohleneisenstein 142.
Kohlendioxydgeneratorgas 36.
Kohlenoxydkalium 252.
Kohlensack 144.
Kohlensäure 87, 117.
Kohlensäurekühlapparat 108.
Kohlenstaubfeuerung 46.
Kohlenstoff im Eisen 132.
Kohlenziegel 24.
Kohlsaatöl 615.
Kohlung 178.
Koji 750.
Kokereien 940.
Kokken 747.
Kokosbutter 652.
Kokosfett 615, 635.
Kokosnussölseife 635.
Koks 26, 939.
Koksöfen 940.
Konther's Verf. 531.
Kopf, verlorner 177.
Koprolithe 566.
Kornbranntwein 817, 843.
Kornkochen 704.
Kornseife 636.
Korund 294, 295.
Krählen 208.
Krätze 203.
Krätzig 369.
Kräusen 793.
Krapp 1034.
Kratze 166.
Kreide 283, 304.
Kremser Weiss 289.
Kreosol 954.
Kreosot 948, 953, 975, 976.
Kreuzbeeren 1093.
Kriegssprenggelatine 897.
Krispeln 1134.
Kritische Temperatur 112.
Kritischer Zustand 112.
Kröhnkeprozess 218.
Krone 391.
Kropf 657.
Krugit 478, 573.
Kryolith 295, 297, 358.
Kryolithglas 359, 383.
Krystallglas 380, 383.
Krystallgummi 673.
Krystallisationsprozess 215.
Krystalloide 688.
Krystallponcean 1027.
Krystallsoda 444.
Krystallviolett 1048.
Krystallzucker 720.
Kühlapparate 787, 793, 815.
Kühlgeläger 787.
Kühlhafen 388.
Kühlkrüge 103, 341.
Kühlmaischer 719.
Kühlofen 382.
Kühlschiff 779, 786.
Kühltaschen 793.
Küpe 1092.
Kugelhefe 750.
Kugellack 1087.
Kugelmühle 567.
Kuhkotbad 1036.
Kuhmilch 646
Kuhnen 755.
Kumys 759.
Kunstbutter 639, 651.
Kunstdünger 561.
Kunsthefe 808.
Kunstkäse 651.
Kunstwachs 988.
Kunstweine 756.
Kunstwolle 1105.
Kupfer 180, 254, 257, 259, 261.
Kupferaluminiumlegierungen 271.
Kupferasche 181.
Kupferaventurin 374.
Kupferbarilla 180.
Kupferbessemern 193.
Kupferbleistein 210.
Kupferfarben 285.
Kupferglanz 180.
Kupferhammerschlag 181.
Kupferindig 286.
Kupferjodür 548, 550.
Kupferkies 180.
Kupferlasur 181, 285.
Kupferlegierungen 270.
Kupfernickel 242, 244.
Kupferpräparate 285.
Kupferrubin 384.
Kupfersand 180.
Kupferschaum 217.
Kupferschiefer 181.
Kupferspeise 183.
Kupferstein 183, 207, 210.
Kupfervitriol 284.
Kupferzinklegierungen 271.
Kupferzinnlegierungen 270.
Kyan's Verf. 872.

L.

Lab 650, 730.
Labkäse 650.
Laccaïnsäure 1087.
Lackdye 1087.
Lacke 716.
Lackfarben 1096.
Lackfirniss 616.
Lacklack 1087.
Lackmus 1094.
Lactase 745.
Lärchenrinde 1125.
Läuterbottich 779.
Läutern von Glas 367. von Fett 620, 621.
Läuterraum 366.
Lagerbier 794.
Lagermetall 274.
Lagern 794.
Lagunen 592.
Lahnphosphorite 566.
Lambertine 860.
Lambic 799.
Laminaria 546.
Laming'scheMasse 507, 929.
Lampen 76.
Lampenbeleuchtung 76.
Lampenbrenner 77.
Lampencylinder 77.
Lampenschwarz 1000.
Lancashireschmiede 160.
Landoreprozess 159.
Langbeinit 478.
Lanolin 617.
Lanuginsäure 1105, 1110.
Lapis Lazuli 298.
Lasur 383.
Lasurstein 298.
Laterne 414.
Lauftrommel 667.
Laugenecht 1116.
Laugung, systematische 440.
Lautermaische 780.

Lauth's Violett 1059.
Laval's Separator 648.
Lavierfeuer 342, 345.
Lawrence's Kühler 815.
Leberig 384.
Leberthran 614.
Leblancpotasche 476.
Leblancsoda 432, 433, 468.
Lech 123.
Lecksalz 431.
Leder 1121.
Ledergelb 1080.
Lederhaut 1122.
Lederleim 592.
Ledermehl 575.
Legeisen 164.
Legierung 268.
Lehm 326.
Lehmform 153.
Lehmletten 326.
Lehmziegel 342.
Leim 591; flüssiger 591, 594.
Leimen des Papiers 660.
Leimfarben 1096.
Leimgebendes Gewebe 591.
Leimgut 592.
Leimkufe 593.
Leimschmelzen 593.
Leimseife 635.
Leimsieden 592.
Leimsurrogate 597.
Leinen 1107.
Leinenpapier 653.
Leinöl 616. 636.
Leinölfirniss 616.
Leiogomme 673.
Leithener Blau 291.
Leonard's Pulver 905.
Leonische Drähte 276.
Leopoldiöfen 233.
Leopoldshaller Verf. 531, 545.
Létrange's Verf. 261.
Letten 326.
Letternmetall 273.
Leuchtbacterien 747.
Leuchten 71.
Leuchtgas 910.
Leuchtkraft 82.
Leuchtmasse 322
Leuchtpetroleum 983, 985.
Leuchtstoffe 73.
Leuchtthurmöl 976.
Leucin 1044.
Leukanilin 1051.
Leviathan 617.
Levulose 674.
Lichtecht 1117.
Lichteinheit 82.
Lichterzeugung 71.
Lichtgrün 1044.
Lichtmessung 82.
Lichtpausen 601.
Liebermann's Farbstoffe 1063.
Liebig's Gährungstheorie 731, 732.
Liebig-Einhornofen 409.
Lignit 18.
Ligroin 983.
Linard's System 687.
Lindeeismaschinen 107.
Linoleïn 616.
Linoleum 616.
Linoxyn 616.
Linsenerz 141.
Lithofracteur 894.
Lithopone 287.
Literprocent 807.
Livermooreofen 234.
Löschfeuerschmiede 161.
Löschkasten 309.
Löschkrücke 309.
Löse- und Fällprozesse 220.
Löss 326.
Lösungswärme 97.
Löthen 274.
Löthigkeit 272, 428.
Löthwasser 275.
Lohbrühe 1133.
Lohe 1124.
Lohgerberei 1132.
Lokao 1089.
London clay 312.
Loth 275.
Low explosives 878.
Lucin 671.
Lüster 331.
Lüstrieren 636.
Luft 109.
Luftbrod 861.
Luftdarre 770.
Luftgas 78.
Luftheizung 47.
Lufthefeverfahren 823.
Luftkalk 305.
Luftmörtel 308.
Luftpyrometer 60.
Luftthermometer 60.
Luftverunreinigung 110.
Luftziegel 342.
Lumpen 656.
Lumpensurrogate 656.
Lumpenzucker 725.
Lunge-Abeniusverf. 420.
Luppe 158.
Luppenmachen 166.
Lupulin 785.
Luteolin 1090.
Lutter 828.
Lyddit 899.
Lyonische Drähte 276.

M.

Maceration 687.
Maclurin 1090.
Madiaöl 616.
Märzenbier 798.
Magdalarot 1072.
Magenta 1050.
Magerkäse 650.
Magerkalk 305.
Magermilch 646, 649.
Magerthon 329.
Magerungsmittel 330.
Magisterium Bismuthi 236, 290.
Magistral 219.
Magnesia alba, usta 496.
Magnesiacement 319.
Magnesiaverbindungen 470, 496.
Magnesit 496.
Magnesium 252, 267.
Magnesiumhypochlorit 518.
Magnesiumlicht 80.
Magneteisenerz 141.
Magnetit 141.
Magnetkies 244.
Mahlgeschirr 654.
Mahwabutter 615.
Majolica 323, 341.
Mais 662, 664.
Maisbranntwein 815.
Maischapparate 710, 814.
Maischbottich 778.
Maischen 773, 810.
Maischkessel 779.
Maischmaschine 778.
Maischprozess 774, 781.
Maischpumpe 779.
Maischraumsteuer 805.
Maisstärke 663, 671.
Maizena 672.
Malachit 181, 285.
Malachitgrün 1043.
Malboscofen 238.
Maldenguano 567.
Malerfarben 1096.
Maletraofen 407.
Mallet's App. 606.
Malpighi'sche Schicht 1122.
Maltha 960.
Maltodextrin 774.
Maltose 664.
Malvenrot 1093.

Malz 762, 808.
Malzbeet 765.
Malzdarre 770.
Malzessig 851.
Malzkeime 773.
Malzquetsche 779.
Malzsteuer 761.
Malztenne 765.
Mandelöl 615.
Mandioca 675.
Mangan 248.
Manganbister, -braun 292, 1115.
Manganbronce 271, 273.
Mangangrün 292.
Manganit 248.
Mangankupfer 248, 271.
Manganlauge 507.
Manganlegierungen 273.
Manganneusilber 273.
Manganpräparate 292.
Manganspath 248.
Mungansulfür 292.
Mangansuperoxyd 502.
Manihot 662, 673.
Mannesmannverf. 167.
Mannheimer Gold 270.
Manoury's Verf. 718.
Mantel 144.
Maranta 662, 673.
Marbel 377.
Marcheseverf. 254.
Margarine 651.
Marineöl 976.
Mark 665, 685.
Mark, feine, rauhe 272.
Marmor 304.
Marmorieren 634.
Maroquin 1136.
Mars 799.
Martineisen, -stahl 174.
Martinofen 175.
Martinverf. 174, 670.
Martiusgelb 1020.
Marx' Verf. 539.
Maschinenbronce 270.
Maschinenpapier 660.
Masseform 153.
Massel 147, 160.
Massenfärbung 1096.
Massenleimung 660.
Masserisse 345.
Massicot 288.
Massud 48, 985.
Masticator 1143.
Mastix 988.
Materialsteuer 682.
Mattbrennen 279.
Mattieren 279, 385.
Maul 391.
Mauveïn 1070.
Medicinglas 351.
Medinacement 320.
Meersalinen 426.
Meerschaum 496.
Meerwasser 424, 426.
Meganit 894.
Meggener Kiese 404.
Mehl 858.
Mehlpulver 882.
Mehlthau 752.
Mejillonesguano 567.
Meiler 954.
Meissl's Zahl 627.
Melado 725.
Melasse 473, 712.
Melassebrennerei 824.
Melasseentzuckerung 713.
Melassekalk 717.
Meldolablau 1062.
Melinit 899.
Melis 720.
Mendheim's Ofen 337.
Mennige 288.
Mercerisieren 1106.
Mergel 304, 312, 326.
Messeler Schiefer 967.
Messing 271, 278.
Metales calidos, frios 219.
Metalle: Unters. 125, Gewerbseigenschaften 126.
Metallfärbung 280.
Metallisieren 590.
Metallpräparate 282.
Metallstein 191.
Metallurgie 118.
Metallveredlung 268.
Metanilgelb 1024.
Methylalhohol 474
Methylanilin 1008.
Methylenblau 1059.
Methylenrot 1059.
Methylgrün 1048.
Methylviolett 1047.
Miargyrit 211.
Michaelis' Verf. 855.
Miethen 665, 685.
Milch 646, kondensierte, konservierte 647.
Milchglas 383, 384.
Milchsäuregährung 646, 748.
Milchschleuder 648.
Milchwein 758.
Milchzucker 646, 651.
Milchzuckerhefe 745.
Millefiori 386.
Miller's Verf. 229.
Milly's Verf. 643.
Millykerzen 639.
Mineralbister 292, 1115.
Mineralblau 284, 286.
Mineralfarben 282.
Mineralgerbung 1136, 1140.
Mineralgrün 286.
Mineralindig 283.
Mineralöl 959.
Mineralpotasche 476.
Mineralwachs 988.
Mineralwasserfabrikation 87.
Mineralwasserkrüge 347.
Minette 172.
Mischgase 35.
Misspickel 241.
Mitisgrün 287.
Mitisguss 177.
Mitscherlich's Verf. 655.
Mittelerz 119.
Mittelöl 996.
Moderateurlampe 76.
Moebius' Verf. 258.
Möllern 121.
Mörtel 308, Erhärtung 309.
Mörtel, hydraulischer 310.
Mofetten 552.
Mohair 1103.
Mohnöl 616.
Moiréblech 276.
Molasse 725.
Molken 646.
Molkenkäse 650.
Molkerei 646.
Molloy's Verf. 259.
Molybdänblau 283.
Mond's Ofen 532.
Mond's Verf. 452, 524.
Mondamin 672.
Mondglas 390.
Monierbauten 319.
Monilia 743.
Montejus 697.
Mooskupfer 190.
Morasterz 141.
Mordant 1114.
Morin 1090.
Mortonverschluss 917.
Mosaik 375.
Mosaikglas 386.
Moscovade 725.
Most 752.
Mousselinglas 390.
Muant 427.
Mucedin 668.
Mucor 750.
Mühlenamalgamation 218.
Münchener Gasofen 918.
Münchener Lack 1087.
Münzen 272.
Münzenbronce 270.

Muffelfarben 346.
Muffelöfen 39.
Muffelsäure 435, 502.
Mumme 799.
Munroe's Pulver 905.
Muntzmetall 271.
Murexid 1084.
Muscarin 1062.
Musivgold 288.
Mutterhefe 809, 822.
Mutterlaugensalze 431.
Mycoderma 742.
Myrobalanen 1126.
Myrons. Kalium 728.
Myrosin 728, 850.

N.

Nabel 378.
Nabeleisen 378.
Nachfahren 162.
Nachgusswürze 782.
Nachlauf 845.
Nachprodukt 715.
Nachsaturation 697.
Nachtblau 1052.
Nadelkohle 18.
Naegeli's Gährungstheorie 732.
Nagyagit 225.
Nahnsen's Verf. 258.
Nahrung 1138.
Naphta 960, 983, 995, 1004.
Naphtalin 1001, 1002.
Naphtalinrosa 1072.
Naphtalintetrachlorid 1009.
Naphtazarin 1032.
Naphtene 980.
Naphtol 1010.
Naphtolazofarbstoffe 1025
Naphtolblau 1058, 1062
Naphtolgelb 1020.
Naphtolgrün 1039.
Naphtolschwarz 1029.
Naphtolsulfosäuren 1011, 1025.
Naphtylamin 1007. 1008.
Naphtylaminsulfosäuren 1011.
Naphtylblau 1070.
Narbe 1123.
Narbenseite 1123.
Nassfäule 665.
Natrium 251, 265.
Natriumaluminat 295, 297.
Natriumbicarbonat 448, 456.
Natriumbisulfit 403.
Natriumchlorat 519.
Natriumnitrit 557.
Natriumpyrosulfat 422.
Natriumsulfat 433.
Natriumsuperoxyd 1105.
Natriumthiosulfat 456.
Natroncellulose 654.
Natronhydrat 444.
Natronlokomotive 37.
Natronsalpeter552,554,575.
Natronseife 630.
Natureis 101.
Naturgas 25.
Naturhärte 157.
Neapelgelb 291.
Nebensalz 495.
Neblig 369.
Neftgil 987.
Nephelin 298, 301.
Nessel 1107.
Netto's Verf. 251.
Neucoccin 1027.
Neufuchsin 1051.
Neusilber 272.
Neustassfurter Verf. 531.
Neutralfett 627.
Neutralrot 1066.
Neutralstearin 639, 651.
Neutralviolett 1066.
Neuwieder Blau 285.
Neuwieder Grün 287.
Nicaragua wood 1089.
Nickel 244, 262.
Nickelcarbonyl 262.
Nickellegierungen 272.
Nickelpräparate 291.
Nickelstahl 156.
Nickelsulfate 291.
Niederschlagsarbeit 204, 205.
Niello 280.
Nierenerz 141.
Nigranilin 1075.
Nigrosin 1068, 1069.
Nilblau 1062.
Nithart's Verf. 531.
Nitrieren 887, 889, 1006.
Nitrobenzol 1006.
Nitrobenzolverfahren 1050.
Nitrocellulose 886.
Nitrofarbstoffe 1019.
Nitroglycerin 889.
Nitronaphtalin 1007.
Nitrophenylpropiolsäure 1083.
Nitrose 413, 417.
Nitrosofarbstoffe1038,1063.
Nitrosokörper 1014.
Nitrostärke 889.
Nitrosylschwefelsäure 414, 420.
Nitrotoluol 1007.
Nitroxylol 1007.
Nopalerien 1086.
Nordamerikanische Hausenblase 597.
Norddeutsche Affinerie, Verf. 258.
Nordhäuser Schwefelsäure 421.
Normalglas 350, 352, 355, 357.
Normalkegel, Seger's 62.
Normalkerze 82.
Normalthone 330.
Nosean 298, 301.
Numeït 245.
Nussöl 616.
Nutschen 721.

O.

Oberflächenfärbung 1096.
Oberflächenhärtung 179.
Oberflächenveredlung 275.
Obergährung 741, 788.
Oberharzer Prozess 205.
Oberhefe 740.
Oberlech 187.
Oberleder 1133, 1134.
Obstconserven 870.
Obstessig 851, 856.
Obstwein 758.
Ochsenauge 391.
Ocker 284.
Oefen 38, metallurgische 122.
Oehme's Verf. 240.
Oelbeizen 1116.
Oelblau 286.
Oele, fette 612; Prüfung 627.
Oele, trocknende 616.
Oelfarben 1096.
Oelfirniss 616.
Oelgas 936.
Oelgerberei 1141.
Oelkitte 616.
Oelkuchen 623.
Oellinien 965.
Oelröster 673.
Oelsandstein 960.
Oelschiefer 960.
Oenoglycose 674.
Ofenblei 151.
Ofenbrüche 124, 151.
Ofenheizung 47.
Ofenkacheln 341.
Ofensäure 502.
Ofenschüssel 863.
Offenherdprozess 174.
Oïdium 752.

Oleïn 613, 632, 641, 642.
Oleomargarin 639, 651.
Oleum, -hütte 421.
Olivenöl 615, 632.
Opener 887.
Operment 242.
Optimumtemperatur 729.
Orange 1024, 1026, 1027.
Orangemennige 288.
Orceïn 1094.
Orcin 1094.
Orellin 1094.
Orlean 1094.
Orleansverf. 851.
Orseille 1094.
Orseillebraun 1029.
Orseilleersatz 1025.
Orseillin 1025.
Orsellinsäure 1094.
Osmium 230.
Osmogen 716.
Osmose 688, 713.
Osmoseapparat 715.
Osmoseverf. 714.
Osmosewasser 715.
Osmosewendeapp. 717.
Ostindische Hausenblase 597.
Ostindischer Salpeter 552.
Otto-Hoffmannöfen 943.
Oxalsäure 759.
Oxazime 1062.
Oxazone 1062.
Oxyazofarbstoffe 1025.
Oxycellulose 1106.
Oxychinone 1032.
Oxydationsfarben 1119.
Oxydationsgährung 740.
Oxydieren der Metalle 280.
Oxyfettsäuren 628, 1116.
Oxyketone 1081.
Oxystearinsäure 642.
Ozokerit 987.
Ozon 116, 1106.

P.

Packetieren 272.
Packfong 272.
Paeonin 1053.
Palladium 230.
Palmfett 615, 632.
Palmitin 613.
Palmitinsäure aus Oelsäure 642.
Palmkernöl 615, 632.
Palmwein 758.
Panklastit 900.
Pankreatin 729.
Pantoffeln 1134.
Papaïn 730.
Papier 656.
Papierfärbung 659.
Papierleimung 660.
Papiermaschine 660.
Pappelknospen 1093.
Papyrus 653.
Paraffin 959, 985, 987.
Paraffinkerzen 76.
Paraffinmasse 972, 973.
Paraffinöl 973, 976.
Paraleukanilin 1047.
Paraphenylenblau 1046.
Pararosanilin 1046.
Parian 347.
Pariserblau 284.
Parisergelb 293.
Parkesieren 216.
Pasteur's Gährungstheorie 732, 737.
Pasteur's Verf. 852.
Pasteurisieren 755, 796.
Patentblau 1044.
Patentboden 379.
Patentphosphatmehl 572.
Patentplatten 1143.
Pateraprozess 233.
Paterln 385.
Patina 270, 280.
Patioprozess 218.
Pattinson's Weiss 289.
Pattinsonieren 215.
Pauksch's App. 814.
Pauschalierung 683.
Pauschen 202.
Pearl hardening 321, 656.
Pech 998, 999.
Pechineyverf. 527.
Pechkohle 18.
Pelouze-Audouinapp. 922.
Pelzgerberei 1140.
Pemmikan 869.
Pepsin 730.
Peptase 730.
Peptone 730.
Perconcel's App. 401.
Pergament 660, 1140.
Pergamentpapier 660.
Perlasche 472.
Perlen 385.
Perlweiss 290.
Permanentweiss 322.
Peronospora 752.
Perrotine 1100.
Persio 1094.
Persulfocyangelb 1085.
Peruguano 566, 575.
Perusalpeter 552.
Petiotisieren 756.
Petroleum 960, 977, deutsches 975.
Petroleumäther 983.
Petroleumbenzin 983.
Petroleumgas 914, 936.
Petroleumprober 986.
Petroleumrückstände 985.
Petroleumsprit 983.
Petrolsäuren 980.
Pfannenamalgamation 218.
Pfannenfeuerung 39.
Pfannensäure 418, 435, 502.
Pfannenschmiedprozess 227.
Pfannenstein 430.
Pfeife 376.
Pfeifen 634.
Pfeifenthon 340.
Pfeilwurz 673.
Pflanzenfibrin 671.
Pfündigkeit 273, 428.
Phenanthren 1000.
Phenol 1001, 1010.
Phenolblau 1058.
Phenolphtaleïn 1054.
Phenomauveïn 1070.
Phenosafranin 1071, 1072.
Phenylauramin 1041.
Phenylenblau 1058.
Phenylenbraun 1024.
Phenylhydrazin 1013.
Philadelphiagelb 1080.
Phlegma 605.
Phlobaphen 1124.
Phloxin 1056.
Phosphatdünger 566.
Phosphatgips 571.
Phosphatglas 372.
Phosphor 582.
Phosphorbronce 271.
Phosphorhölzer 588.
Phosphorit 566.
Phosphorkupfer 271.
Phosphornekrose 589.
Phosphorsäure 570, wasserlösl., citratlösl. 570, zurückgegangene 570.
Phosphorzinn 271.
Photogen 973.
Photometrie 82.
Phtaleïne 1053.
Phtalsäure 1009.
Phylloxera 752.
Physik 287.
Pictet's Gemisch 107.
Pigmente 1108, 1109, 1114.
Pigmentfärbung 1114.
Pikamar 948.
Pikratpulver 899.
Pikrinsäure 898, 1020.

Pilé 721.
Pillieren 636.
Pilot 427.
Pilzofen 186.
Pimpled metal 191.
Pincoffin 1034.
Pinkfarbe 346.
Pinksalz 287.
Pinnoit 479.
Pintschgas 937.
Pistoriusapp. 832.
Pittakal 948.
Piuri 1087.
Plachmal 227.
Plätteisen 381, 388.
Planrostfeuerung 42.
Plasticität 327.
Plastomenit 905.
Platin 230.
Platinerz 230.
Platingaslicht 79.
Platiniridium 273.
Platinlegierungen 273.
Platinretorten 419.
Platinspiegel 393.
Plattenbilden 634.
Plattenzucker 721.
Plattieren 276.
Plattner's Prozess 227.
Plessy's Grün 293.
Plombine 1100.
Pluszucker 686.
Pneumatische Mälzerei 766.
Pochen 119.
Pochgänge 119.
Pocken 346.
Polarisation 679, 713.
Poldreck 203.
Polen 190.
Polieren 382.
Polierfilz 392.
Polierholz 389.
Polierrot 284.
Polybasit 211.
Polychroit 1093.
Polyhalit 478, 573.
Ponceau 1027.
Poncieren 1138.
Porter 798.
Portlandcement 313. Erhärtung 318.
Portlandstone 314.
Porzellan 344.
Porzellanfarben 346.
Porzellanfehler 345.
Porzellanmalerei 346.
Porzellanofen 333.
Porzellantohn 344.
Potasche 472.
Potascherückstände 476.
Poudrette 95, 575.
Pounxa 551.
Poudre pyroxylée 905.
Pourpre français 1094.
Poussoir 666.
Präpariersalz 287.
Pressblei 208.
Presse 621.
Pressglas 393.
Presshartglas 356, 394.
Presshefe 821.
Presskuchen 623.
Preussischblau 284.
Primärluft 49.
Primrose 1055.
Primulin 1081.
Prinsep's Legierungen 61.
Probestecher 706.
Product I, II, III 712, 720.
Prometheans 587.
Propiolsäure 1084.
Prune 1063.
Pseudorosanilin 1049.
Psilomelan 248.
Ptyalin 729.
Puddeln 162.
Puddelöfen 164.
Puder 162.
Pülpe 665.
Pultrostfeuerung 44.
Pulver 881. Verbrennungsprodukte 885. P., Chlorat- 884, Pikrat- 899, gepresstes, prismatisches, progressives 883, rauchschwaches 901.
Pulvergase 885.
Pumpernickel 864.
Purpurin 1036.
Purpurschnecke 1086.
Purrée 1087.
Putzöl 976, 983.
Puzzolane 311.
Pyridinbasen 579, 975, 976.
Pyrit 142, 403.
Pyritöfen 404.
Pyroelektrometallurgie 253.
Pyrogallol 1010.
Pyroglycerin 875.
Pyrolusit 248.
Pyrometallurgie 119.
Pyrometer 60.
Pyrometrie 60.
Pyronin 1041.
Pyropapier 889.
Pyropissit 966.
Pyroschwefelsäure 421.
Pyroskope 61.
Pyrrol 579.

Q.

Quandel 954.
Quark 646.
Quartation 229.
Quarz 327.
Quebracho 425.
Quecksilber 232.
Quecksilberlebererz 232.
Quecksilberlegierungen 274.
Quecksilberpräparate 290.
Quecksilberspiegel 392.
Quellen (Cement) 319.
Quellstock 765.
Quercetin 1088.
Quercitrin 1088.
Quickmühle 218, 226.
Quotient 686.

R.

Rackarock 900.
Räuchern 869, 870.
Raffinade 720.
Raffinatkupfer 192.
Raffinerie 720.
Raffiniercentrifuge 667.
Raffiniert 123.
Raffinose 686.
Rahm 646, 647.
Ramdohr-Blumenthalverf. 531.
Rampen 369.
Randkolben 378.
Ranzig 613.
Rapsöl 615.
Rasenbleiche 1106.
Rasenerz 141.
Rast 144.
Rauchbildung 41.
Rauchdarre 770.
Rauchgasanalyse 58.
Rauchig 369.
Rauchsammler 336.
Rauchschieber 46.
Rauchwaren 1140.
Rauhschacht 144.
Raynaud's Verf. 533.
Readman-Parkerverf. 584.
Realgar 242.
Réaumurporzellan 347.
Rebe 751.
Rebellische Erze 219.
Reblaus 752.
Rebschwarz 283, 759.
Recken 1134.

Rectifikation 604, 827.
Recuperativfeuerung 50.
Reese-Riverprozess 220.
Refrigerator 105.
Regenerativfeuerung 50.
Regenerator 50.
Regulus 191.
Regulus Antimonii 238; R. A. stellatus 238.
Reibecht 1108.
Reibmaschine 665.
Reibzündkerzchen 590.
Reichardtit 478.
Reichblei 213, 217.
Reichert's Zahl 627.
Reichschaum 217.
Reinheitsquotient 686.
Reiniger 928.
Reinigung, trockene 928.
Reis 662, 664.
Reisbranntwein 818.
Reisglas 383.
Reisstärke 663, 672.
Reisswolf 887.
Reiswein 750.
Reliefs im Glas 386.
Rendement 713.
Rennarbeit 158.
Rennheerd 158.
Reservagepapp 1119.
Reserven 1119.
Resorcin 1010.
Resorcinblau 1063.
Resorcinbraun 1029.
Resorcinfarbstoffe 1063.
Resorcingelb 1029.
Restmelasse 715.
Restsirup 712.
Reticuliertes Glas 386.
Retorten 380.
Retortengraphit 916.
Retortenöfen 39.
Retourdampf 698.
Reversion 676.
Revolverofen 438.
Rhamnegin 1093.
Ramnetin 1093.
Rhexit 894.
Rhigolen 986.
Rhizobium 564.
Rhodamin 1057.
Rhodanaluminium 295, 602.
Rhodanammonium 601.
Rhodanbaryum 602.
Rhodankalium 602.
Rhodankupfer 602.
Rhodium 230.
Rhodondophosphat 585.
Ricinusöl 615.
Riegel 635.
Riffeln 1107.
Rindstalg 614.
Ringöfen 334.
Rinmann's Grün 291.
Rinnen 667.
Riotintokies 223.
Robert's App. 699.
Roburit 901.
Roccellin 1027.
Rochetta 431.
Röhren 167.
Röhrenvorwärmer 689.
Rösslerverf. 227.
Rössler-Edelmannverf. 217.
Röstarbeit 203.
Rösten 120.
Röstgase 411.
Röstgummi 673.
Röstöfen 403.
Röstpfannen 673.
Röstreaktionsarbeit 184, 204, 207.
Röstreduktionsarbeit 184, 205, 208.
Röstung, sulfatisierende 221, chlorierende 222.
Rogeneisenstein 141.
Rogenerz 141.
Roggen 662.
Roggenstärke 662.
Roh 123.
Rohbrand 341, 345.
Roheinschmelzen 160.
Roheisen 142. Gewinnung 144.
Rohfrischen 162.
Rohfruchtbrauerei 799.
Rohgang 143, 159.
Rohgar 184.
Rohnaphtalin 1001.
Rohplatin 231.
Rohrmühlen 724.
Rohrzucker 678, 722.
Rohschienen 166.
Rohschlacke 162.
Rohschmelzen 186.
Rohschwefel, Raffination 379.
Rohsoda 439.
Rohsodalauge 442.
Rohspiritus 843.
Rohstärkecentrifuge 667.
Rohstahleisen 143.
Rohstein 183, 187, 190.
Rohzucker 712.
Rohzuckerarbeit 710.
Rolled plate 392.
Romancement 312.
Rosamin 1045.
Rosanilin 1049.
Rosanilinfarbstoffe 1043.
Rose bengale 1056.
Rose's Apparat 605.
Rose's Metall 274.
Rosettenkupfer 184, 188.
Rosiersalz 287.
Rosolsäure 1052.
Rosolsäurefarbstoffe 1052.
Rosskastanie 662, 673.
Rost (Feuerrost) 40.
Rostbildung 88, 280, 284.
Rostgelb 1145.
Rotbeize 1116.
Rotbruch 155.
Roteisenmulm 141.
Roteisenstein 141.
Rotgerberei 1132.
Rotglas 242.
Rotgültigerz 211.
Rotguss 271.
Rotherbst 752.
Rotholz 1088.
Rotkohle 882.
Rotkupfererz 181.
Rotlauge 445.
Rotnickelkies 244.
Rotöl 976.
Rotspiessglaserz 237.
Rotten 331, 668, 1107.
Rotzinkerz 195.
Roucou 1094.
Rouge de Naples 1085.
Rubererythrinsäure 1034.
Rubin 384, 1050.
Rübe 680, 684.
Rübenbrennerei 823,
Rübenconservierung 685, 871.
Rübenessig 851.
Rübenmelasse 473.
Rübenschwemme 688.
Rübenwäsche 688.
Rübenzucker 678, 680.
Rüböl 615, 636.
Rübsenöl 615.
Rückdampf 698.
Rückenwäsche 617.
Rückkohlung 169.
Rückvergütung 682.
Rüdersdorfer Ofen 307.
Rührblei 208.
Rüstung 955.
Rufigallussäure 1037.
Rum 801.
Rumcouleur 677.
Rundeisen 167.
Rundofen, Mansfelder 186.
Rusma 242.
Russ 283.

Russbildung 41.
Russelprozess 223.
Russische Hausenblase 596.
Russischer Leim 596.
Ruthenium 230.
Rutin 1094.

S.

Saccharate 713, 717.
Saccharometer 787.
Saccharomyceten 730, 741. 742.
Saccharose 679.
Sächsisch Blau 284, 1092.
Sächsisch Grün 291.
Sämischgerberei 1141.
Säureecht 1117.
Säurefuchsin 1051.
Säuregelb 1024.
Säuregrad 627.
Säuregrün 1044.
Säuregummi 673.
Säureviolett 1048.
Säurezahl 627.
Safety oil 983.
Saffian 983.
Saflor 1093.
Safran 1093.
Safranin 1070, 1072.
Safrosin 1055.
Saftconcentration 697.
Saftdampf 698.
Saftdampfkörper 699.
Saftfänger 708.
Saftgewinnung 687.
Saftgrün 1094.
Saftheber 697.
Saftreinigung 693.
Saftstationen 687.
Sago 662, 673.
Saiger 125.
Saigerdörner 203, 210.
Saigerung 236, 269.
Sainte-Claire Deville'sVerf. 250.
Salicor 431.
Salinen 428.
Salmiak 602, 603.
Salmiakgeist 603.
Salpeter 552.
Salpeterconversion 556.
Salpeterferment 553.
Salpeterplantagen 555.
Salpetersäure 557.
Salpetersäuregährung 749, 824.
Salpeterverlust (Bleikammer) 416.
Salvator 798.
Salz 424.
Salzbeete 426.
Salzburger Vitriol 285.
Salzgärten 426.
Salzglasur 347.
Salzkoten 430.
Salzquellen 425.
Salzsäure 498, 519.
Salzsäurekondensation 500.
Salzsoolen 425, 428.
Salzsteuer 426.
Salzthon 326.
Samenhefe 794.
Sandfang 658.
Sandform 153.
Sandig 369.
Sandkohle 22.
Sandseife 637.
Sandstrahlgebläse 385.
Santalin 1089.
Santelholz 1089.
Santorinerde 311.
Sanza 615.
Saponifikatoleïn 641.
Sappanholz 1089.
Sarcina 749.
Sarg's Tabelle 639.
Sassolin 551.
Satinieren 1120.
Saturation 694.
Saturationspfanne 695.
Satzmehl 662.
Satzpulver 601.
Sau 770.
Sauerbrühe 1130.
Sauerfäule 752.
Sauermilch 646.
Sauermilchkäse 650.
Sauerstoff 113.
Sauerteig 859.
Sauerverfahren 647.
Sauerwasser 669.
Saure Steine 843.
Saurer Prozess 168.
Savalle's App. 835, 846.
Schabebaum, -messer 1131.
Schabestärke 667.
Schachtöfen 39, 122.
Schachtofenprozess 184.
Schaffner's Verf. 451.
Schaffner-Helbigverf. 454.
Schafwolle 1103, 1104.
Schaleneisenstein 141.
Scharffeuer 345.
Scharffeuerfarben 346.
Scharmotte 343.
Schaumgährung 821.
Schaumkochen 710.
Schaumseife 637.
Schaumweine 757.
Scheelbleierz 249.
Scheele's Grün 286.
Scheereisen 1131.
Scheeren 1107.
Scheibler's Verf. 717, 719.
Scheibler-Seyfferthverf. 717.
Scheidegänge 119.
Scheidepfanne 695.
Scheideschlamm 697.
Scheidung 227, 694.
Schellack 1087.
Schenkbier 794.
Scherben 339.
Scherbenkobalt 241.
Schicht 121.
Schiefer, bituminöse 966.
Schieferölgas 914, 936.
Schieferweiss 289.
Schienen 166.
Schiessbaumwolle 886.
Schiesspulver 881.
Schiesswolldynamit 895.
Schiesswollpulver 903.
Schiffchen 366.
Schiffszwieback 864.
Schildlaus 1086, 1087.
Schilfkohlen 18.
Schimmelpilze 730, 750.
Schirbel 160.
Schizomyceten 730.
Schlacken 124.
Schlackencement 311.
Schlackengasse 123.
Schlackenheerd, englischer 208.
Schlackenmehl 571.
Schlackenrösten 209.
Schlackentreiben 202.
Schlackentrift 123, 147.
Schlackenwolle 125.
Schlackenziegel 125.
Schlackenzinn 202.
Schlagen 956.
Schlagloth 275.
Schlammpresse 696.
Schlammpumpe 697.
Schlammsaturation 694.
Schlammstärke 667.
Schleifen des Glases 382, 385, 392; Schleifen im Glase 369.
Schleifen der Seife 634, 635.
Schleifglas 351.
Schleimgährung 749.
Schlempe 473, 843.
Schlempekohle 473.
Schlesischer Prozess 197.
Schlichte 1106.

Schlichtmond 1138.
Schlicker 345.
Schliech 120.
Schlieren 369.
Schlippe's Salz 290.
Schlösing's Chlorverf. 530, 534.
Schmack 1126.
Schmauchen 343.
Schmelzbirne 599.
Schmelzen 385.
Schmelzglas 375.
Schmelzofen, elektr. 55, 263, 264.
Schmelzraum 366.
Schmelzschale 600.
Schmiedeeisen 154; Einfluss fremder Elemente 154.
Schmieröle 976, 985, 998.
Schmierseifen 630, 636.
Schmirgel 295.
Schmutzstärke 667.
Schneideeisen 391.
Schnellessigfabrikation 852.
Schnellgerberei 1132, 1133.
Schnellhefe 861.
Schnellloth 273, 274, 275.
Schnittkraut 547.
Schnitzel 689, 692.
Schnitzelmaschine 689.
Schnitzelpresse 692.
Schnitzelwasser 693.
Schnitzer's Grün 293.
Schönen 754.
Schönit 478, 493.
Schöpfprobe 173.
Schöps 782.
Schornstein 45.
Schrifterz 225.
Schriftmetall 273.
Schrotmetall 274.
Schrottverf. 174.
Schüttgelb 1090, 1093.
Schüttöfen 305.
Schüttung 780.
Schuh 379.
Schultze's Pulzer 889.
Schusterleim 597.
Schwärze 601.
Schwal 162.
Schwarzbeize 1116.
Schwarzblech 276.
Schwarzkohle 882.
Schwarzkupfer 183, 187, 191.
Schwarzkupferextraktion 221.
Schwarzkupferschlacken 187.
Schwarzmehl 581.
Schwarzpulver 881.
Schwedische Zündhölzer 588, 590.
Schwedischer Prozess 172.
Schwefel 396.
Schwefelblumen 400.
Schwefeleisen-Schwefelnatrium 442.
Schwefelerden 397.
Schwefelkies 142, 397, 403.
Schwefelkohlenstoff 401, 624.
Schwefeln 592.
Schwefelöfen 403.
Schwefelregeneration 448.
Schwefelsäure 409.
Schwefelsäureanhydrid 421.
Schwefelsäurehydrat 420.
Schwefelsäureverseifung 641.
Schweflige Säure 403.
Schweineschmalz 614.
Schweinfurter Grün 287.
Schweissbarkeit 130.
Schweisseisen 154; Darst. 158.
Schweissen 274.
Schweissfeuer, -öfen 160.
Schweissstahl 154.
Schweisswasser 475.
Schwelerei 967.
Schwelkboden 766.
Schwelkohle 18, 965.
Schwellbeize 1131.
Schwellen 1129, 1131.
Schwelöfen 967.
Schwelteer 969, 970.
Schwemmsystem 95.
Schwenkgrube 388.
Schweröl 997, 1000,
Schwerspath 322.
Schwimmseife 637.
Schwindung 327.
Schwingen 1107.
Schwitzen 766, 956, 1129.
Scott's Cement 321.
Scrubber 923.
Secretionsdiastase 729.
Secundärluft 49.
Securit 901.
Seeerz 141.
Seesalz 426.
Seger's Normalkegel 62.
Segerporzellan 347.
Seide 1102, künstliche 887.
Seidenleim 1103.
Seife 628; gefärbte 637, gefüllte 634, 635; gerührte 635; geschliffene 634; gestossene 636; harte, weiche 630; lüstrierte 636; medizinische 637; parfümierte 636; transparente 637. Prüfung 637.
Seifengold 225.
Seifenleim 633.
Seifensiederei 628.
Seifenzinn 200.
Sel mixte 427.
Selen 404.
Selenitmörtel 321.
Senarmontit 237.
Senegalseide 1102.
Sengen 1106.
Senken 373.
Separator f. Milch 648.
Sericin 1103.
Sesamöl 615.
Sesquisilicate 124.
Shales 966.
Shank's App. 441.
Sherwoodöl 983.
Shoddywolle 1105.
Siccativ 616, 631.
Sicherheitssprengstoffe 900.
Sicherheitszündhölzer 588, 590.
Siderallicht 79.
Sideringelb 293.
Siebsetzen 119.
Siedehaus 430.
Siedesalz 425, 428.
Siedeverzüge 99.
Siedewürdig 428.
Siemens' Feuerung 50.
Siemens' Glasofen 363, 365.
Siemens' Lampe 78.
Siemens-Prozess 159.
Siemens-Halskeverf. 259, 261.
Siemens-Martinprozess 174.
Silber 210, 258.
Silberamalgam 211, 218.
Silberglätte 215.
Silberglanz 211.
Silberkerate 211.
Silberlegierungen 272.
Silberpräparate 289.
Silberraffination 224.
Silbersalpeter 289.
Silberschlamm 221.
Silberseife 636.
Silberspiegel 393.
Silberultramarin 308.
Silo 871.
Similor 270.
Singulosilicate 124.

Sinterkohle 22.
Sinterrösten 209.
Sirop capillaire, imponderable 677.
Sirup 712, 726.
Sliwowitz 801.
Smalte 247.
Smokeless powder 905.
Soda 297, 424, 431; calcinierte 444; kaustische 444.
Sodaäscher 448.
Sodalith 298, 301.
Sodarückstände 448.
Sodasalz 443.
Sodaschmelzofen 437.
Sodaultramarin 302.
Soffionen 552.
Soggen 97, 430.
Soggesalze 97.
Sohlleder 1133.
Solaröl 974, 975.
Solfare, Solfatare 397.
Solidviolett 1063
Solvay's Chlor- und Salzsäuregewinnung 520,523.
Solvaysoda 456.
Solventnaphta 1000.
Sommephosphorite 566.
Sommerseife 636.
Sonnenblumenasche 472.
Sonnenblumenöl 616.
Sonnengelb 1031.
Soolekasten 428.
Soolequellen 425.
Sooletrog 428.
Sorel's Cement 319.
Sorghohirse 818.
Sorghum 678, 801.
Soupleseide 1104.
Soxhlet's Verf. 647, 676.
Spaltpilze 730, 747.
Spangeleisen 143.
Sparkalk 320.
Spatheisenstein 141.
Speckstein 78, 496.
Speise 123, 308.
Speisefette 652.
Speiskobalt 242, 245.
Sperma ceti 619.
Spermacetöl 619.
Sphärosiderit 142.
Spiegel 392.
Spiegelbelag 274.
Spiegelbronce 270.
Spiegeleisen 143.
Spiegelfloss 143.
Spiegelglas 351, 386, 391.
Spiegelperlen 386.
Spiegelrinde 1125.
Spiessglanzasche 240.
Spiessprobe 172.
Spilker-Löweverf. 536, 538.
Spindelöl 976.
Spinnen 633.
Spirillum 747.
Spiritus 800.
Spirituscolonne 835.
Spiritusgährung 818.
Spiritusraffinerie 844.
Spiritussteuer 804.
Spirochaete 747.
Spleissen 188.
Spleissofen 188.
Spodium 578.
Sporen 741.
Spratzen 188, 211.
Sprengel's Explosivstoffe 900.
Sprenggelatine 896.
Sprengstoffe 873.
Sprit 800.
Spritblau 1051.
Spriteosin 1055.
Spritessig 855.
Spritindulin 1069.
Sprödglaserz 211.
Sprosspilze 730.
Sprühen 188.
Sprühperiode 192.
Spunden 795.
Spuren 183.
Spuröfen 123.
Spurstein 183.
Stabeisen 166.
Stachelwalzwerk 569.
Stadel 122.
Stärke 662, grüne 668, lösliche 663.
Stärkecellulose 663.
Stärkegranulose 663.
Stärkegummi 673.
Stärkemehl 662.
Stärkemilch 667.
Stärkesirup 675, 677.
Stärkezucker 675.
Stahl 154; Einfluss fremder Elemente 155.
Stahl, fester 178.
Stahlblau 284.
Stahlbronce 273.
Stahlröhren, nahtlose 113.
Stalldünger 561.
Stammwürze 787, 797.
Stampfgeschirr 654.
Standardwäscher 924.
Stangenschwefel 400.
Stapel 1104.
Stassfurter Salzlager 470, 477.
Stassfurtit 479.
Statuenbronce 270.
Staubrösten 209.
Stearin 613, 638.
Stearinkerzen 75.
Stechen 161.
Steffen-Racymäcker's Verf. 722.
Steffens' Verf. 718.
Steifen der Wäsche 673.
Steigraum 818.
Stein 123, 183; weisser. blauer 190; roter 191.
Steinasche 472.
Steinbühler Gelb 293.
Steine, feuerfeste 343.
Steingut 340.
Steinklauber 689.
Steinkohle 19.
Steinkohlengas 910.
Steinkohlenkoks 26, 939.
Steinkohlentheer 993.
Steinöl 960.
Steinsalz 425.
Steinsalzlager 425.
Steinschmelzen 183.
Steinzeug 347.
Stellakerzen 639.
Stengelstärke 670.
Steppensalz 425.
Stereochromie 395.
Sterilisierung 647.
Sternregulus 241.
Sterrometall 271.
Stetefeldofen 222.
Stich 122.
Stichheerd 123.
Stickoxydul 117.
Stickperlen 385.
Stickstoffcyantitan 151.
Stickstoffdünger 575.
Stickstoffsammler 563.
Stocklack 1087.
Stockthermometer 60.
Stören 430.
Stoff 654.
Stoffmühle 656.
Stolberger Ofen 209.
Stollen 1137.
Stonit 894.
Strahlenstärke 670.
Strass 373.
Streckofen, -platte 388.
Streichplatte 345.
Streichtuch 1117.
Strengloth 275.
Streublau 248.
Strohstoff 654, 655.
Strontianentzuckerung 719.

Strontianit 322.
Strontianverbindungen 322.
Strontiumsaccharate 719.
Stuck 321.
Stück 158.
Stückkies 404.
Stücköfen 158.
Stuferz 119.
Stupp 233, 234.
Sublimat 290.
Subsilicate 124.
Substitution 718.
Sucre terré 725.
Sudhaus 778.
Sudmaische 710.
Sudwerk 778.
Süssbier 799.
Süssmandelöl 615.
Süssmilchkäse 650.
Süssverfahren 648.
Süsswein 756.
Suinter 618.
Suintergas 936.
Sulfanilsäure 1012.
Sulfat 433.
Sulfatofen 434.
Sulfatultramarin 302.
Sulfinfarben 1085.
Sulfitcellulose 655.
Sulfite 403.
Sulfitlauge 655.
Sulfonieren 1009.
Sulfuröle 615.
Sultone 1012.
Suluofen, -schmelzen 186.
Sumach 1126.
Sumpföfen 123.
Superphosphat 567.
Superphosphatgips 571.
Sylvin 479, 494.
Sylvinit 479.
Synaptase 728.
Syngenit 478.
Székső 431.

T.

Tables 427.
Tachhydrit 479.
Tafelglas 386.
Tafelsalz 431.
Tafelvitriol 283.
Talg 614. 632.
Talgkerzen 75.
Talk 496.
Talkspath 496.
Talmigold 270, 276.
Tamm's Verf. 248.
Tankwasser 603.
Tannenbaumeisen 103.
Tannin 1124.
Tarnowitzer Prozess 208.
Tartrazin 1032.
Tassenrot 1093.
Tauabfälle 654.
Taubes Gestein 119.
Tauchverfahren 277.
Tauschieren 280.
Taylor's Verf. 534.
Teer 993.
Teer, präparierter, raffinierter 998.
Teerscheider 922.
Teigbereitung 858.
Teigteilmaschine 860.
Tellursilber 211.
Temperaturbestimmungen 60.
Temperguss 178.
Temperkohle 134.
Tempern 154.
Temperöfen 178, 360.
Tenbrinkrost 42.
Tennenmälzerei 765.
Terminaliarinde 1125.
Terpentinöl 655.
Terra cotta 341.
Terralith 331.
Test 215, 224.
Tetracalciumphosphat 571.
Tetramethyldiamidobenzophenon 1040.
Tetrazofarbstoffe 1028.
Thallium 404.
Thalliumglas 372.
Thauröste 1107.
Theeconserven 871.
Theisen's Kühler 815.
Thelen's Pfanne 444.
Thenard's Blau 291.
Thermometerglas 360.
Thiazine 1059.
Thiazolfarbstoffe 1080.
Thiazone 1059.
Thierry's Reibe 665.
Thioflavin 1081.
Thionin 1059.
Thionol 1061.
Thionolin 1061.
Thiophen 1013.
Thiosulfate 456.
Thiosulfatlaugerei 223, 227.
Thomasprozess 172.
Thomasschlacke 173, 571; Mehl 572.
Thon 324, 326; Verarbeitung auf Alaun 296.
Thoneisenstein 142.
Thonerde 294, 295.
Thonerdebeizen 1116.
Thonerdebleichflüssigkeit 518.
Thonerdenatron 295, 297.
Thonerdeverbindungen 294.
Thonringe 361.
Thonsubstanz 327.
Thonwaren 323; Einteilung 337; Oefen 332.
Thran 614, 636.
Tiegelgussstahl 176.
Tiegelöfen 122.
Tierfette 614.
Tieröl 579.
Tiers argent 272.
Tikmehl 673.
Tinaprozess 220.
Tinkal 551.
Töpferei 323.
Töpferscheibe 342.
Töpferthon 326, 341.
Töpferware 342.
Tolidin 1008.
Toluidin 1007, 1008.
Toluol 1004.
Tolusafranin 1072.
Toluylenblau 1058, 1064.
Toluylenrot 1064, 1066.
Tombak 271.
Topfpresse 621.
Topische Färberei 1118.
Torbanit 960.
Torf 17.
Torfgas 914, 937.
Torfkohle 26.
Torfspiritus 801.
Torfteer 970.
Torula 742, 743.
Totbrennen 305, 320.
Totes Meer 725.
Tournantöl 615.
Tournesol 1093.
Tous-les-Mois 673.
Townsend's Verf. 532, 584.
Traganth 1117.
Translocationsdiastase 729.
Trass 311.
Traube 751.
Traube's Gährungstheorie 732, 734.
Traube's Verf. 848.
Traubenkrankheiten 752.
Traubensaft 674.
Traubenvitriol 283.
Traubenzucker 675.
Trauzl's Dynamit 895.
Treber 779, 784.
Treiben 213, 319, 956.
Treibheerd 213.
Treibkraut 547.

Treibprozess 213.
Treppenrostfeuerung 42.
Trester 752, 756, 759.
Tresterbranntwein 823.
Tresterweine 756.
Trieb 795.
Trimethylamin 474.
Trinkbranntweine 801, 843.
Trinkwasser 85.
Triphenylmethanfarbstoffe 1039, 1042.
Tripolith 321.
Trisazofarbstoffe 1031.
Trisilicate 124.
Trockene Destillation 908.
Trockene Reinigung 928.
Trockenfäule 665.
Trockenfrischen 178.
Trockenschwindung 328.
Tröpfelgerinne 428.
Trommelmälzerei 767.
Trona 431.
Tropaeolin 1024, 1025, 1026.
Tropffeuerung 48.
Trubsack 787.
Trypsin 730.
Tscherniak-Günzbergverf. 598.
Tümpel 146.
Türkischrotfärberei 1035.
Türkischrotöl 615, 1035, 1142.
Tula 280.
Tungstein 249.
Tunkapparat 589.
Tunkfeuerzeug 587.
Turmeric 1088.
Turnbull's Blau 285.
Turner's Gelb 289.
Tussah-, Tussurseide 1102.
Tute 198.
Tyrosin 686.

U.

Uchatiusprozess 176.
Ueberfangglas 384.
Uebergar 189.
Uebersteiger 689, 700, 704.
Ulmenrinde 1125.
Ultramarin 298; gelbes 293.
Ultramarinblau 300, 307.
Ultramaringrün 301.
Ultramarinmutter 302.
Ultramarinrot 302.
Ultramarinviolett 302.
Ultramarinweiss 300, 301.
Umbra 283.
Unschlitt 614.
Untergährung 741, 788.
Unterglasurfarben 346.
Unterhefe 741.
Unterlauge 633.
Unterwind 40.
Urangelb 283.
Urao 431.

V.

Vacheleder 1130, 1133.
Vaches 427.
Vacuolen 741.
Vacuum 704.
Valentinit 237.
Valonea 1126.
Vanadin 1075.
Varec 546.
Varrentrapp's Bleichflüssigkeit 518.
Vaselin 985.
Venetianer Weiss 289.
Verbiegung 346.
Verblasen 188.
Verbleiung 212.
Verblendsteine 343.
Verbrauchsabgabe 682.
Verbrauchszucker 719, 720.
Verbundglas 356.
Verdampfen 698.
Verdampfungswert 6.
Verdichten von Luft und Gasen 112.
Verdickungsmittel 1117.
Verdunstungskälte 103.
Vergährungsgrad 795, 797.
Verglühen 345.
Vergolden 277, 278. 346.
Verkalkung 439.
Verkaufblei 213.
Verkleisterung 663.
Verkochen 697, 704.
Verkohlungsgase 27.
Verkupfern 278.
Vermillon 290.
Vermoderung 749.
Vernickeln 278.
Verputz 310.
Verre tempé 356.
Verrottungsprozess 668.
Verseifung 630.
Verseifungszahl 627.
Versilbern 277, 278.
Verstählen 278.
Verwaschen 119, 226.
Verwesung 749.
Verwittern 120.
Verziehung 346.
Verzinken 276.
Verzinnen 276, 277.
Verzuckerung 807.
Vesuvin 1024.
Vibrio 747.
Victoriablau 1052.
Viehsalz 426.
Vigorit 894.
Vitriol, blauer 285; grüner 283; weisser 287.
Vitriolbleierz 203.
Vitriolöl 421.
Vitriolschiefer 421.
Vitriolschmand 296.
Vitriolstein 421.
Voelker's Verf. 668.
Vogt's Ofen 532.
Vohl's Kessel 620.
Vollfeuer 342, 343.
Vorbereitung 120, 331.
Vorderwürze 782.
Vorfeuer 342, 345.
Vorheerd 123.
Vorlauf 845, 995, 1002.
Vormaischapparat 778.
Vormaischbottich 814.
Vorschmelzen 367.
Vorsieden 632.
Vorstellen 820.
Vorteig 859.
Vorwäsche 617.
Vulcanglas 236.
Vulcanisieren 1143.
Vulcanit 1143.

W.

Wachs 618.
Wachskerzen 76.
Wachsperlen 386.
Wachstuch 616.
Wad 248.
Wärmeeffekt, absoluter 4; pyrometrischer 13; spezifischer 13.
Wärmeerzeugung 3, 38.
Wärmekörper 689.
Wärmespeicher 33, 50.
Wärmpfannen 689.
Wäscher 923.
Wahrhammer 957.
Waid 1090.
Waidküpe 1090.
Waldasche 472.
Waldköhlerei 954.
Walkecht 1117.
Walken 1105.
Walkerde 326.
Wallholz 381.
Wallonenschmiede 160.
Wallstein 146.
Walrat 619.
Walratkerzen 76.
Walratöl 619.
Walzbarkeit 130.

Walzendruckmaschine 1100.
Walzenglas 387.
Walzwerk 166.
Wandsalz 486.
Wannenofen 365.
Wascheisen 151.
Waschgold 225.
Waschmaschine 617, 665.
Washoeprozess 218.
Wasser 85, für einzelne Industrien 89; Untersuchung 93; Wasser als Lösungsmittel 97.
Wasserblau 1051.
Wasserdichte Gewebe 631.
Wassergas 32; carburiertes 78.
Wassergeneratorgas 36.
Wasserglas 394.
Wasserglasfarben 395.
Wasserheizung 47.
Wasserlaugerei 221.
Wasserleitungsröhren 347.
Wassermörtel 310.
Wasserpyrometer 62.
Wasserreinigung 86.
Wasserröste 1107.
Wassersteine 374.
Wasserstoff 116; disponibler 4.
Wasserstoffsuperoxyd 116, 1105, 1106.
Wasserverseifung 642.
Wau 1090.
Wedgwoodware 340, 347.
Weichblei 204.
Weichen 764.
Weichloth 275.
Weichparaffin 974, 976.
Weichporzellan 347.
Weichstock 765.
Wein 751, 754.
Weinbouquet 757.
Weinbranntwein 825.
Weinconservierung 755.
Weinfarbstoff 757.
Weinfuselöl 757.
Weingährung 753.
Weingeist 800.
Weinhefe 753.
Weinkrankheiten 755.
Weinrich's Verf. 718.
Weinsäure 759.
Weinsprit 759.
Weinstein 759.
Weintraube 751.
Weinverbesserung 755.
Weissbier 798.
Weissblech 276.
Weissbleierz 203.
Weissbrühe 1142.
Weisseisen 142.
Weissfeuer 242.
Weissgerberei 1136.
Weissguss 273.
Weissherbst 752.
Weisshohlglas 351.
Weisskalk 305.
Weissloth 275.
Weissmetall 273.
Weissnickelkies 244.
Weisssieden 279.
Weissspiessglaserz 237.
Weissstrahl 142.
Weisssud 277.
Weizen 662, 664.
Weizenbier 799.
Weizenstärke 662, 668.
Weldon's Verf. 507.
Weldon-Péchineyverf. 527.
Weldonschlamm 508.
Wellen (im Glas) 369.
Wellner-Jelinekapp. 704, 708.
Wenhamlampe 78.
Werfen 956.
Werkblei 204.
Wertzahl 686.
Weselsky's Farbstoffe 1063.
Westphalit 901.
Wetterdynamit 893.
White metal 190.
Wiborger Verf. 643.
Wichse 578.
Widerstandspyrometer 62.
Wiener Grün 287.
Wiener Kalk 283.
Wiesendünger 573.
Wiesenerz 141.
Wilde Hefen 741.
Wildhaut 1123.
Wilson's Bleichflüssigkeit 295, 518.
Wilson-Gwynnverf. 643.
Winden (im Glas) 369.
Winderhitzung 147.
Windform 146.
Windfrischen 169.
Windhausenmaschine 108.
Windschauer 958.
Winkelthermometer 60.
Winkler's Verf. 251, 422.
Wismuth 201, 235.
Wismuthglätte 215, 236.
Wismuthglanz 235.
Wismuthlegierungen 274.
Wismuthocker 235.
Wismuthpräparate 290.
Wismuthsilber 211.
Wismuthweiss 290.
Witherit 322.
Witt's Salzsäuregewinnung 526.
Wocheinit 295, 297.
Wolfram 201, 249.
Wolframeisen 249.
Wolframit 201.
Wolframkupfer 249.
Wolfsöfen 158.
Wollabfälle 575.
Wolle 1103, 1104.
Wollfett 475, 617, 632.
Wollschwarz 1029.
Wollschweiss 475, 616.
Wolkig 369.
Wood's Metall 274.
Wootzstahl 176.
Würfelnickel 247.
Würfelpulver 883.
Würfelzucker 721.
Würze 779, 787.
Würzegährung 787, 792.
Würzekochen 785.
Würzekühlen 786.
Würzepfanne 779.
Würzepumpe 779.
Wurzelcochenille 1087.

X.

Xanthone 1081.
Xanthorhamnin 1093.
Xylidin 1007.
Xylol 1004.
Xylose 655.

Y.

Yamamayseide 1102.

Z. (vgl. C.)

Zachsieden 634.
Zacken 160.
Zähpolen 192.
Zängen 160, 166.
Zahnkitt 274.
Zaine 224.
Zapfen 384.
Zellenschmelz 281.
Zerstäubungsfeuerung 48.
Zeug 656, 794.
Zeugdruck 1117.
Zeugfärberei 1114.
Zeuggeben 792.
Ziegel 342.
Ziegelmaschinen 316.
Ziegelöfen 335.
Ziegelthon 342.
Zieger 651.
Ziehbarkeit 130.
Ziervogel's Laugerei 221.

Zimmerheizung 47.
Zimmtsäure 1009.
Zink 195, 258, 261.
Zinkasche 198.
Zinkbleichflüssigkeit 518.
Zinkblende 195; Röstung 409.
Zinkdestillation 197.
Zinkentsilberung 216.
Zinkgelb 293.
Zinkgrün 291, 293.
Zinklegierungen 274.
Zinkolith 287.
Zinkpräparate 287.
Zinkrauch 199.
Zinkschaum 216.
Zinkspath 195.
Zinkstaub 199.
Zinkvitriol 287.
Zinkweiss 287.
Zinn 199, salpetersaures 287.
Zinnabstrich 210.
Zinnlegierungen 273.
Zinnober 232, 290.
Zinnpräparate 287.
Zinnstein 199.
Zinnsud 277.
Zirkonlicht 79.
Zubrennen 957.
Zucker 678.
Zuckerahorn 678.
Zuckerbier 799.
Zuckerboden 721.
Zuckercouleur 677.
Zuckerhirse 678.
Zuckerhut 721.
Zuckerpalme 678.
Zuckerrohr 723.
Zuckerrohrmelasse 726.
Zuckerrübe 680, 684.
Zuckerrübenspiritus 823.
Zuckerschleuder 711.
Zuckersteuer 682.
Zündhölzer 587, phosphorfreie 590.
Zündhütchen 906.
Zündmasse 589.
Zugutemachen 121.
Zurichten 1133.
Zuschläge 121; hydraulische 311.
Zweikörper 699.
Zweimalschmelzerei 160.
Zwetschgenbranntwein 824.
Zwieback 864, 871.

Berichtigungen.

Pag.	Z.	
56	13 v. u	lies: Einheiten statt Elementen.
79	8 v. o.	„ Welsbach statt Welzbach.
	13 v. o.	„ Lanthan statt Lauthan.
112	3 v. u.	„ kritische statt kritischen.
114	12 v. u.	„ $MnO^2 + 2NaOH + O$ statt $MnO^2 + 2NaOH$.
125	7 v. o.	„ Bisilicat $R^2O^3 . 3SiO^2$ statt $R^2O^3 . SiO^2$.
156	10 v. o.	„ Beimengungen statt Bewegungen.
211	1 v. o.	ist Mill. zu streichen.
236	18 v. o.	lies: werken statt wirken.
256	20 v. u.	„ für die Praxis statt für die der Praxis.
262	2 v. u.	„ Thonerde statt Kohle.
263	12 v. u.	„ nach statt noch.
273	12 v. u.	„ Autimonzinnlegierungen statt Antimonbleilegierungen.
284	16 v. u.	„ $(FeC^6N^6)^2Fe^3K^2$ statt $(FeC^6N^6)^3Fe^3K^2$.
285	12 u. 13 v. u.	lies: . . . Gemenge von Kupferchlorid und Natriumsulfat wird mit Kupfer zusammengebracht und bei Gegenwart von Luft in den . . .
352	16 v. u.	lies: $\overset{I}{R}{}^2O$ statt $\overset{II}{R}{}^2O$
413	22 v. u.	„ Füllung statt Fällung.
463	20 v. u.	„ 1 statt C.
464	14 v. u.	„ weniger grosser statt weniger.
528	17 v. u.	„ MgO statt $MgCl^2$.
530	8 v. u.	„ worden statt wurden.
559	18 v. u.	„ ein statt um.
572	7 v. u.	„ fortwährend statt fortwährenden.
601	10 v. u.	„ Ferrocyankalium statt Cyankalium.
617	11 v. o.	„ alkoholischen statt alkalischen.
626	10 v. u.	„ desselben statt derselben.
631	7 v. o.	„ gefüllten statt gefällten.
647	6 v. o.	„ genommen statt gewonnen.
656	4 v. o.	„ davon an statt davon.
665	2 v. o.	„ Leucin statt Lencin.
672	16 v. o.	„ Operationen statt Operation.
677	10 v. o.	„ Rohrzucker statt Rohzucker.
682	18 v. u.	„ Zucker statt Rüben.
850	10 v. u.	„ „Alkohol enthaltender“ statt „ablaufender“.
983	4 v. o.	„ Keroselen statt Kreoselen.
1014	4 v. u.	„ Diphenylenmethan statt Diphenylmethan.
1148		Zweite Spalte ist nach Caliaturholz einzuschalten: Caliche 554.
1140		Dritte Spalte ist statt Costra 552 zu lesen Costra 554.

VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG IN TÜBINGEN.

Von dem Verfasser des vorliegenden Werkes:

„Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie"

sind in unserem Verlag auch die nachstehend verzeichneten Schriften erschienen, welche ihrer »grossen Vorzüge: knappe Form, klare Darstellungsweise, zweckmässige Anwendung des Stoffes« wegen allgemeine Anerkennung fanden.

EINLEITUNG IN DIE CHEMISCHE ANALYSE

von

Dr. Ludwig Medicus,
Professor an der Universität Würzburg.

Heft I: **Kurze Anleitung zur Qualitativen Analyse.** Zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien.
Sechste und siebente Auflage.
gr. 8. broch. M. 2. —. Gebunden M. 2. 60.

Heft II: **Kurze Anleitung zur Mass-Analyse.** Mit specieller Berücksichtigung der Vorschriften der Pharmacopoe.
Fünfte und sechste Auflage.
gr. 8. broch. M. 2. 40. — Gebunden M. 3. —

Heft III: **Kurze Anleitung zur Gewichts-Analyse.** Uebungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien.
Zweite Auflage. gr. 8. broch. M. 2. 80. — Gebunden M. 3. 40.

Heft IV: **Kurze Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.**
gr. 8. broch. M. 2. 40. — Gebunden M. 3. —

Dr. Ira Remsen's Werke:

Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. Autorisierte deutsche Ausgabe. **Dritte Auflage.** Preis broch. M. 5. — Gbdn. M. 6. —

Einleitung in das Studium der Chemie. Autorisierte deutsche Ausgabe bearbeitet von Dr. **Karl Seubert,** Professor in Tübingen. **2. Auflage.** Preis broch. M. 6. — Gbdn. M. 7. —

Grundzüge der theoretischen Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der Konstitution chemischer Verbindungen. Autorisierte deutsche Ausgabe. Preis broch. M. 5. — Gbdn. M. 6. —

Anorganische Chemie. Autorisierte deutsche Ausgabe. Preis broch. M. 12. — Gbdn. M. 13. 20.

Elementare Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus von **S. P. Thompson,** Professor der Physik am Technical College zu London. Autorisierte deutsche Uebersetzung auf Grund der neuesten (28.) Auflage des Originals. Preis broch. M. 6. — geb. M. 7. —

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Medicus, Ludwig

Kurzes Lehrbuch der 'chemischen Technologie' zum Gebrauche bei Vorlesungen auf Hochschulen und zum Selbststudium für Chemiker bearbeitet von Ludwig Medicus

Tübingen 1897

Techn. 142 f
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11889284-8